

1008

Unter Mitwirkung von

herausgegeben von

Fünfundvierzigster Band.

Hamburg und Leipzig.  
Verlag von Leopold Voss.  
1905.



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



# Inhalts-Verzeichnis.

## Original-Abhandlungen.

### Heft 1.

Ausgegeben am 27. April 1905.

	Seite
P. A. MEERBURG, Einige Bestimmungen im Systeme: Kupferchlorid, Salmiak und Wasser. Mit 2 Figuren im Text. (6. März 1905.) . . . . .	1
RUDOLF VOGEL, Über Gold-Bleilegierungen. VII. Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel. (14. März 1905.) . . . . .	11
G. TAMMANN, Über die Anwendung der thermischen Analyse in abnormen Fällen. Mit 2 Figuren im Text. (14. März 1905.) . . . . .	24
M. LEVIN, Über Gold-Thalliumlegierungen. VIII. Mit 2 Figuren im Text. (14. März 1905.) . . . . .	31
R. F. WEINLAND und H. LEWKOWITZ, Über Fluorhydrate einiger Anilide und substituierten Aniline. (17. März 1905.) . . . . .	39
E. HEYN und O. BAUER, Kupfer, Zinn und Sauerstoff. Mit 4 Figuren im Text und 1 Tafel. (14. März 1905.) . . . . .	52
R. HARMAN ASHLEY, Die Oxydation von Sulfiten durch Jod in alkalischer Lösung. (4. März 1905.) . . . . .	69
C. TUBANDT, Zur Kenntnis der Nickelisalze. (Vorläufige Mitteilung.) (18. März 1905.) . . . . .	73
A. GUTBIER und G. HOFMEIER, Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers. (23. März 1905.) . . . . .	77
J. BILLITZER, Zum Valenzbegriff. (7. März 1905.) . . . . .	81
J. M. VAN BEMMELEN, Die Metazinnsäure und Metazirkonsäure. (14. März 1905.) . . . . .	83
CHARLES BASKERVILLE, Über die Reindarstellung des Praseodyms. Entgegnung an Herrn R. J. MEYER. (27. März 1905.) . . . . .	86
ALEXANDER BATĚK, Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit. Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von H. GROSSMANN. (4. April 1905.) . . . . .	87

### Heft 2.

Ausgegeben am 22. Mai 1905.

HERMANN WOLFF, Über einige Salze des Ceriums. Mit 3 Figuren im Text. (11. April 1905.) . . . . .	89
K. FINCKH, Zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen I. Mit 1 Figur im Text. (19. April 1905.) . . . . .	116
W. NERNST, Zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen II. (19. April 1905.) . . . . .	125
A. C. CHRISTOMANOS, Über die Löslichkeit des Phosphors in Äther und Benzol. Mit 3 Figuren im Text. (22. November 1904.) . . . . .	132
I. BELLUCCI und N. PARRAVANO, Beiträge zur Kenntnis der Stanniverbindungen. (17. April 1905.) . . . . .	142
A. GUTBIER und C. TRENNER, Über die Halogenverbindungen des Rutheniums. (19. April 1905.) . . . . .	166

140519

### Heft 3.

Ausgegeben am 5. Juni 1905.

	Seite
OTTO HAUSER, Die Sulfate der Zirkonerde. Mit 2 Figuren im Text. (10. April 1905.) . . . . .	185
W. GUERTLER und G. TAMMANN, Über die Legierungen des Nickels und Kobalts mit Eisen. IX. Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel. (19. April 1905.) . . . . .	205
G. GRUBE, Über Magnesium-Aluminiumlegierungen. X. Mit 5 Figuren im Text und 1 Tafel. (20. April 1905.) . . . . .	225
M. LEVIN, Über Gold-Nickellegierungen. XI. Mit 1 Figur im Text. (20. April 1905.) . . . . .	238
A. GUTBIER und F. RANSCHOFF, Studien über die Verbindungen des Rutheniums mit Sauerstoff. (29. April 1905.) . . . . .	243
W. HERZ und M. KNOCH, Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen. II. (3. Mai 1905.) . . . . .	262
MAX SCHLÖTTER, Überführung des Kaliumchlorats in das Jodat durch Jod bei Gegenwart von Salpetersäure. (6. Mai 1905.) . . . . .	270
OTTO BRILL, Über die Dissoziation der Karbonate der Erdalkalien und des Magnesiumkarbonats. Mit 3 Figuren im Text. (21. März 1905.) . . . . .	275
HANS SCHÄFER und R. ABEGG, Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen I. Mit 1 Figur im Text. (7. Mai 1905.) . . . . .	293
P. A. MEERBURG, Einige Bestimmungen in den Systemen: $\text{KJO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$ , $\text{NaJO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{JO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$ . Mit 4 Figuren im Text. (8. Mai 1905.) . . . . .	324

### Heft 4.

Ausgegeben am 8. Juli 1905.

J. KOPPEL, R. GOLDMANN und A. KAUFMANN, Verbindungen des vierwertigen Vanadins. III. Mitteilung. (12. Mai 1905.) . . . . .	345
J. KOPPEL und A. KAUFMANN, Versuche zur Darstellung von Vanadinmetall und einigen Vanadinverbindungen. (12. Mai 1905.) . . . . .	352
J. KOPPEL, Chromo-Natriumrhodanid. Mit 1 Figur im Text. (12. Mai 1905.) . . . . .	359
EDUARD JORDIS, Über Silikatanalyse I. (12. Mai 1905.) . . . . .	362
C. TUBANDT, Über die alkalischen Kobaltoxydullösungen. (16. Mai 1905.) . . . . .	368
G. EBERHARD, Spektrographische Untersuchungen über die Urbain-Lacombe'sche Methode zur Trennung von Samarium, Europium und Gadolinium. (18. Mai 1905.) . . . . .	374
E. WEDEKIND, Über die Reduktion der Zirkonerde mit Magnesium und die spontane Bildung von Stickstoffzirkonium. (17. Mai 1905.) . . . . .	385
CARL FRIEDHEIM, W. H. HENDERSON und A. PINAGEL, Über die Trennung von Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd mittels gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und die Analyse der Silicowolframate. (6. Juni 1905.) . . . . .	396
CARL FRIEDHEIM und ALFRED PINAGEL, Notiz über die angebliche Flüchtigkeit des Siliciumdioxys im Momente seiner Abscheidung durch starke Säuren. (6. Juni 1905.) . . . . .	410
Autorenregister für die Bände 43, 44, 45 . . . . .	412
Sachregister für die Bände 43, 44, 45 . . . . .	416

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 45.

## Einige Bestimmungen im Systeme: Kupferchlorid, Salmiak und Wasser.

Von

P. A. MEERBURG.

Mit 2 Figuren im Text.

In einer vorigen Abhandlung<sup>1</sup> habe ich einige Beobachtungen über das System:  $\text{ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl—H}_2\text{O}$  mitgeteilt. Der Zweck war damals, festzustellen, welche Verbindungen dieser drei Komponenten, deren viele in der Literatur angegeben sind, bei der Zimmertemperatur existenzfähig sind. Mit demselben Zweck habe ich jetzt einige Beobachtungen im Systeme:  $\text{CuCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl—H}_2\text{O}$  eingestellt und im folgenden werde ich die erhaltenen Ergebnisse mitteilen.

In der Literatur sind folgende vier Doppelverbindungen angegeben:

1.  $\text{CuCl}_2\cdot\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz 1—1—2 wurde von HAUTZ<sup>2</sup> bereitet durch Mischung von zwei Teilen mit  $\text{CuCO}_3$  neutralisierter HCl-Lösung und einem Teil mit HCl neutralisierter  $\text{NH}_3$ -Lösung. Ein Salz kristallisierte aus dieser Mischung in schönblauen Kristallen, welche in 2 Teilen Wasser löslich sind. Also muß man dieses Salz aus einer Lösung von äquivalenten Mengen  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in Wasser bekommen können.

2.  $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  also das Salz 1—2—2. MITSCHERLICH<sup>3</sup> und GRAHAM<sup>4</sup> erhielten dieses Salz durch Abkühlung einer Mischung von konzentrierten  $\text{CuCl}_2$ - und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösungen im molekularen Verhältnisse von 1 : 2. Außerdem wurde dieses Salz noch von

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 199.

<sup>2</sup> *Lieb. Ann.* **66** (1848), 280.

<sup>3</sup> *Journ. prakt. Chem.* **19** (1840), 449.

<sup>4</sup> *Lieb. Ann.* **29** (1839), 32.



mehreren Forschern auf verschiedene Weise bereitet, z. B. von VOGEL,<sup>1</sup> CAP und HENRY.<sup>2</sup> Nach seinem mehr oder weniger trockenen Zustande, in welchem es erhalten wurde, ist es als ein blaues, grünlichblaues oder hellblaues Salz beschrieben worden.<sup>3</sup> Die kristallographischen Eigenschaften, das Brechungsvermögen und thermisches Verhalten sind genau bekannt.

3.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  also das Salz 1—2—4. RUDORFF<sup>4</sup> meint, daß dieses Salz sich in Lösung befindet, wenn man bei Temperaturen unter  $0^\circ$  das Salz 1—2—2 in Wasser löst. CAP und HENRY<sup>5</sup> und HEUMANN<sup>6</sup> erwähnen ebenfalls dieses Salz.

4.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  das Salz 1—2—1. Nur CAP und HENRY<sup>7</sup> haben dieses Salz erwähnt.

Mit dem Zwecke, festzustellen, welche dieser vier ternären Verbindungen existenzfähig sind, arbeitete ich auf dieselbe Weise wie beim Systeme  $\text{ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl—H}_2\text{O}$ .<sup>8</sup> Die Salze  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wurden durch mehrfache Kristallisation gereinigt und getrocknet und in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser in gut schließenden Flaschen genau abgewogen. Diese Flaschen wurden in den meisten Fällen im Thermostat während zwei Tagen bei  $30^\circ$  geschüttelt, bis ich annehmen konnte, daß das Gleichgewicht sich eingestellt hatte. Das Gleichgewicht stellt sich, wie Kontrollversuche mir lehrten, meistens schon nach wenigen Stunden ein. Wenn das Gleichgewicht sich eingestellt hatte, wurde die Lösung und der Rest<sup>9</sup> — also ein Komplex der festen Phase mit einem kleinen Teil der Lösung — analysiert.

Der  $\text{CuCl}_2$ - und  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gehalt wurde in der Lösung und im Reste auf folgende Weise bestimmt. In den meisten Fällen wurde das Kupfer jodometrisch, in einigen Fällen elektrolytisch bestimmt,

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* 2 (1834), 194.

<sup>2</sup> *Jahrb. f. Pharm.* 23 (1851), 617. Dieses Jahrbuch stand mir nicht zur Verfügung.

<sup>3</sup> *Jahrb. f. Pharm.* 23 (1851), 617.

<sup>4</sup> *Pogg. Ann.* 116 (1862), 64.

<sup>5</sup> *Jahrb. f. Pharm.* l. c.

<sup>6</sup> *Rep. f. Pharm.* 37, 304 wie in DAMMER II<sup>2</sup>, S. 670 erwähnt ist. Hier ist doch nichts des Salzes 1—2—4 zu finden.

<sup>7</sup> *Journ. f. Pharm.* l. c.

<sup>8</sup> l. c.

<sup>9</sup> Siehe für diese „Restmethode“, SCHREINEMAKERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 43 (1903), 307 und *Z. anorg. Chem.* 37 (1903), 207.

oder gravimetrisch als  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Der  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Gehalt wurde immer bestimmt durch Destillieren mit Kali, Auffangen in titrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Indikator Methylorange) und den Überschufs der Schwefelsäure jodometrisch zurücktitriert. Ein Gemisch von  $\text{KJO}_3$  und  $\text{KJ}$  wurde nämlich zugefügt und das gebildete Jod mit titrierter Natriumthiosulfatlösung bestimmt. Diese  $\text{NH}_3$ -Bestimmungen sind viel schärfer und genauer als im Falle, daß man den Überschufs an Schwefelsäure mit Kali zurücktitriert und Lackmus als Indikator verwendet.

In der folgenden Tabelle habe ich einige Bestimmungen der Lösungen und Reste zusammengestellt.

Tabelle 1.

Temperatur  $30^\circ$ .

Nr. der Ana- lyse	Gewichtsprozent				Abgeschiedene feste Phasen
	Lösung		Rest		
	% CuCl <sub>2</sub>	% NH <sub>4</sub> Cl	% CuCl <sub>2</sub>	% NH <sub>4</sub> Cl	
1	0	29.5	—	—	NH <sub>4</sub> Cl
2	1.9	28.6	6.0	48.2	NH <sub>4</sub> Cl + CuCl <sub>2</sub> .2 NH <sub>4</sub> Cl.2 H <sub>2</sub> O
3	3.6	25.9	37.0	34.9	CuCl <sub>2</sub> .2 NH <sub>4</sub> Cl.2 H <sub>2</sub> O
4	7.7	19.8	24.8	27.5	"
5	10.5	16.5	21.7	23.1	"
6	12.3	14.9	—	—	"
7	15.6	12.1	—	—	"
8	19.9	9.4	28.5	18.4	"
9	24.0	7.1	31.4	16.7	"
10	29.4	4.9	35.1	15.3	"
11	35.1	3.4	39.9	16.4	"
12	41.4	2.1	43.1	13.3	"
13	43.2	2.0 <sup>3</sup>	51.9	6.6	CuCl <sub>2</sub> .2 NH <sub>4</sub> Cl.2 H <sub>2</sub> O + CuCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O
14	43.9 <sup>5</sup>	0	—	—	CuCl <sub>2</sub> .2 H <sub>2</sub> O

Die Bestimmungen dieser Tabelle sind im Dreiecksdiagramm in Fig. 1 durch Sternchen angegeben und durch die Zusammensetzungen der Lösungen ist die Isotherme  $ABCD$  für  $30^\circ$  gezeichnet. Man sieht, daß alle Geraden, welche durch die Punkte gezogen sind, welche die Zusammensetzungen der Lösungen und Reste der Bestimmungen 3—12 angeben, durch einen Punkt  $X$  gehen. Dieser Punkt  $X$  gibt die Zusammensetzung des Salzes  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  an. Die Punkte  $Y$ ,  $Z$ ,  $S$  und  $T$  geben die Zusammensetzungen der Salze 1—2—1, 1—2—4, 1—1—2 und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  an.



Wie die Figur zeigt, ist die Isotherme  $ABCD$  aus drei Kurven n. l.  $AB$ ,  $BC$  und  $CD$  zusammengesetzt; diese Kurven geben also die Zusammensetzungen der Lösungen an, welche respektiv bei  $30^\circ$  mit den Salzen:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 1—2—2 und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im Gleichgewicht sein können. Der Punkt  $A$  gibt die Löslichkeit des Chlorammoniums, der Punkt  $D$  diejenige des Salzes  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  in

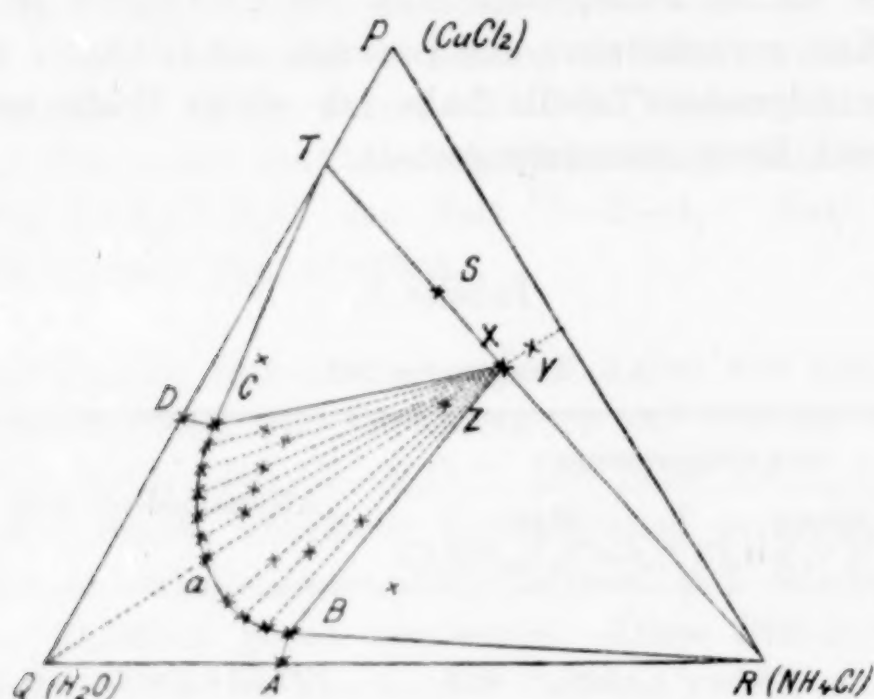


Fig. 1.

Wasser bei  $30^\circ$  an. Die drei Kurven schneiden einander in den Punkten  $B$  und  $C$  (Quadrupelpunkte); diese Punkte geben also die Zusammensetzungen der Lösungen an, welche bei  $30^\circ$  mit zwei festen Phasen im Gleichgewicht sein können, also die Lösung  $B$  mit den Salzen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 1—2—2, die Lösung  $C$  mit den Salzen 1—2—2 und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Die Isotherme  $ABCD$  trennt das Dreieck in zwei Teile: das Gebiet innerhalb  $ABCDQ$  gibt die Zusammensetzungen der Komplexe an, welche bei  $30^\circ$  ungesättigte Lösungen bilden; im Gebiete  $ABCDPR$  stellt jeder Punkt einen Komplex der drei Komponenten vor, welcher sich bei  $30^\circ$  in eine Lösung und eine oder zwei feste Phasen spaltet. Die Figur zeigt uns, in welche Phasen jeder Komplex sich bei  $30^\circ$  spalten kann. Zieht man n. l. die Geraden  $CT$ ,  $CX$ ,  $TXR$ ,<sup>1</sup>  $BR$  und  $BX$ , dann ist diese Spaltung wie folgt:

<sup>1</sup> Die Punkte  $T$ ,  $X$  und  $R$  liegen auf einer Gerade, weil in den Salzen  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Punkt  $T$ ) und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Punkt  $X$ ) das Verhältnis zwischen  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  dasselbe ist.

Alle Punkte im Sektor  $ABR$  spalten sich in eine Lösung und festes  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Alle Punkte im Sektor  $BCX$  spalten sich in eine Lösung und festes  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Alle Punkte im Sektor  $CDT$  spalten sich in eine Lösung und festes  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Alle Punkte im Dreieck  $BXR$  spalten sich in eine Lösung  $B$  und die festen Phasen  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Alle Punkte im Dreieck  $CTX$  spalten sich in eine Lösung  $C$  und die festen Phasen  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Alle Punkte im Dreieck  $TPR$  spalten sich in die drei festen Salze:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Aus dieser Beschreibung sehen wir, daß die Gleichgewichte in diesem Systeme bei  $30^\circ$  sehr einfach sind. Beim Anfang der Bestimmungen wurde eine solche Einfachheit nicht vermutet, weil in der Literatur noch die Salze 1—1—2 (in der Fig. 1 durch den Punkt  $S$  angegeben), 1—2—1 (Punkt  $Y$ ) und 1—2—4 (Punkt  $Z$ ) erwähnt sind.

Weil die Salze der Zusammensetzungen  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  dasselbe Verhältnis zwischen  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  besitzen, liegen im Dreieck diese Punkte mit dem Punkte  $Q$  (Wasser) auf einer Geraden. Bringt man also das  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  im molekularen Verhältnisse von 1 : 2 in Wasser, dann bildet sich bei  $30^\circ$  eine Lösung der Zusammensetzung  $a$ ; eine Analyse des Restes kann uns jedoch nicht die Zusammensetzung der festen Phase ermitteln. Die Restanalysen der Komplexe, deren Zusammensetzungen wenig verschieden sind von denen des molekularen Verhältnisses  $\text{CuCl}_2 : 2\text{NH}_4\text{Cl}$ , haben keinen Wert zur Beantwortung der Frage, welche feste Phase sich aus solchen Komplexen im Gleichgewichtszustande abscheidet. Allerdings divergieren die Geraden, welche die Zusammensetzungen des Restes und der Lösung von jedem Komplex verbinden, zu wenig aus dem Punkt, welcher die Zusammensetzung der abgeschiedenen festen Phase angibt. Hat man n. l. zwei Geraden, welche einander unter einen kleinen Winkel schneiden, dann wird eine kleine Abweichung von einer dieser Geraden ihren Schnittpunkt sehr verschieben können. Die Zusammensetzung der festen Phase lernt man also nicht kennen. Die Restanalysen der Nr. 6 und 7 (siehe die Tabelle 1) sind aus diesem Grunde fortgelassen. Weil die festen

Phasen dieser Komplexe nicht zerfließlich an der Luft sind, wurde der Bodenkomples Nr. 7 zwischen Filtrierpapier scharf getrocknet und bestimmte ich die Zusammensetzung auf: 22.60 % Cu, 50.97 % Cl und 12.03 %  $\text{NH}_3$ . Also hat sich in diesem Komplex das Salz 1—2—2 abgesetzt. (Theoretische Zusammensetzung: 22.88 % Cu, 51.17 % Cl und 12.25 %  $\text{NH}_3$ .)

Die Isotherme bei 30° lehrt uns, daß bei dieser Temperatur nur das Salz 1—2—2 existenzfähig ist. Man kann sich jetzt abfragen: Sind vielleicht die übrigen in der Literatur angegebenen Salze nur bei anderen Temperaturen existenzfähig? Was die Salze 1—2—1 und 1—2—4 anbetrifft, kann das, besonders das Salz 1—2—4 wie RUDORFF erwähnt, möglich sein. Am besten war es, diese Frage zu lösen durch Bestimmungen von Isothermen bei anderen Temperaturen. Weil das sehr zeitraubend sein würde, habe ich zur Lösung dieser Frage auf andere Weise gearbeitet.

Zuerst das Salz 1—1—2 von HAUZ. Genau nach der Weise, wie er angibt, wurde dieses Salz bei Zimmertemperatur bereitet<sup>1</sup> und analysiert. Es wurde jedoch gefunden: 50.61 % Cl, 22.22 % Cu und 12.46 %  $\text{NH}_3$  also die Zusammensetzung des Salzes 1—2—2. Die Isotherme bei 30° tut dieses Resultat erwarten. Es gibt doch die größte Möglichkeit, daß man bei Wasserzusatz an ein Gemisch äquimolekularer Gemengen  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  einen Komplex bekommt, dessen Zusammensetzung durch einen Punkt im Sektor  $BCX$  angegeben wird. Alle Komplexe in diesem Sektor spalten sich in eine Lösung und das Salz 1—2—2. Nur in besonderen Umständen n. l., wenn bei der Temperatur, bei welcher HAUZ arbeitete, der Punkt  $C$  mit den Punkten  $S$  und  $Q$  auf einer Geraden liegen, würde aus dem Komplex eine feste Phase auskristallisieren können, welche die Zusammensetzung des Salzes 1—1—2 (Punkt  $S$ ) hätte. In diesem Falle hätte man jedoch diesen Bodenkörper wie ein Gemisch des Salzes  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 1—2—2 anzuschauen in ein solches zufälliges Verhältnis, daß man meinen konnte, es wäre das Salz 1—1—2.

Endlich die Salze 1—2—1 und 1—2—4. RUDORFF meint, aus seinen Bestimmungen ableiten zu können, daß das Salz 1—2—4 bei Temperaturen unter 0° sich in Lösung befindet, wenn man das Salz 1—2—2 in Wasser löst.

<sup>1</sup> HAUZ erwähnt die Temperatur nicht. Man darf also annehmen, daß er auch bei Zimmertemperatur gearbeitet hat.



Die Bestimmungen RUDORFFS sind in der Tabelle 2 gegeben.

Tabelle 2.

I	II	III	IV	V
6.28	-2.65°	-0.414°	7.154	-0.370°
6.94	-2.9	-0.417	7.912	-0.367
8.32	-3.5	-0.421	9.502	-0.379
16.74	-7.3	-0.436	19.332	-0.377
26.54	-11.55	-0.435	31.051	-0.374
28.70	-12.6	-0.439	33.681	-0.374

In dieser Tabelle sind in der Reihe I die Mengen (in Gramm) des Salzes 1—2—2 in 100 g H<sub>2</sub>O gelöst, in der Reihe II die dadurch veranlasste Gefrierpunktserniedrigung gegeben. In der Reihe III ist diese Erniedrigung für jedes Gramm des Salzes berechnet. Mit Hilfe der Reihe I sind die Quantitäten des Salzes 1—2—4 gelöst in 100 g Wasser, berechnet und in der Reihe IV gegeben, z. B. 6.28 g des Salzes 1—2—2 gelöst in 100 g H<sub>2</sub>O = 7.154 g des Salzes 1—2—4 gelöst in 100 g H<sub>2</sub>O usw. In der Reihe V ist endlich die berechnete Erniedrigung für 1 g des Salzes 1—2—4 in der Lösung gegeben.

RUDORFF bestimmte also die Gefrierpunktserniedrigung von Wasser bei Zufügung des Salzes 1—2—2 und nimmt an, daß diese Erniedrigung proportional sein muß mit der Quantität des Salzes, die sich in Lösung befindet. Eine Proportionalität wurde nur gefunden, wenn man annimmt, daß das zugefügte Salz 1—2—2 sich in der Form des Salzes 1—2—4 in Lösung befindet. Weil wir über den Zustand von Doppelsalzen in Lösungen nur wenig wissen, fehlt uns auch ein theoretischer Grund, auf dem diese Annahme sich stützt.

Um festzustellen, welche der drei Salze 1—2—1, 1—2—2 und 1—2—4 bestehen können, habe ich auf andere Weise gearbeitet. Wenn man diese Salze wie Hydrate des Komplexes CuCl<sub>2</sub>.2NH<sub>4</sub>Cl anschaut, kann man, im Falle der Komplex ohne Zersetzung sich in Wasser löst, ihre Untersuchung einrichten wie bei einem System mit den zwei Komponenten: CuCl<sub>2</sub>.2NH<sub>4</sub>Cl und Wasser. Die Gleichgewichtserscheinungen werden in diesem Falle denjenigen der bekannten Systeme, wie z. B.: FeCl<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O; SO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O usw. ganz ähnlich sein.

Zuerst wurde bei verschiedenen Temperaturen zwischen -10° und +80° die Löslichkeit des Komplexes CuCl<sub>2</sub>.2NH<sub>4</sub>Cl in Wasser

bestimmt (siehe die Tabelle 3, Nr. 10—20). Dann wurde die Eiskurve bestimmt, also die Kurve, welche die Zusammensetzungen der Lösungen von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  in Wasser angibt, welche Lösungen im Gleichgewicht mit Eis sein können. Bei der Bestimmung dieser Eiskurve arbeitete ich auf gleiche Weise wie RUDORFF. In genau abgewogenen Quantitäten Wasser wurden bestimmte Mengen des Salzes 1—2—2 gelöst und in diesen Lösungen die Temperatur bestimmt, wobei das erste Eiskriställchen sich absetzte. In der Tabelle 3 sind diese Bestimmungen gegeben (Nr. 1—9).

Tabelle 3.

Nr.	g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$ in 100 g d. Lösg.	Temp.	Feste Phase
1	3.87	−1.5	Eis
2	5.88	−2.48	„
3	8.78	−3.95	„
4	9.97	−4.60	„
5	13.12	−6.40	„
6	15.84	−8.04	„
7	17.64	−9.24	„
8	20.12	−10.80	„
9	± 20.3	± −11.0	Eis + Salz 1—2—2 <sup>1</sup>
10	20.46	−10	Salz 1—2—2
11	21.16	−5	„
12	22.02	0	„
13	24.26	+12	„
14	25.95	+20	„
15	27.70	+30	„
16	30.47	+40	„
17	33.24	+50	„
18	36.13	+60	„
19	39.35	+70	„
20	43.36	+80	„

<sup>1</sup> Dieser Wert wurde nicht bestimmt, sondern graphisch interpoliert.

Die Bestimmungen dieser Tabelle sind schematisch in Fig. 2 dargestellt. Auf der horizontalen Achse ist die Temperatur, auf der vertikalen Achse die Zusammensetzungen der Lösungen — die Quantitäten  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  in 100 g der Lösung — eingetragen. *AB* gibt die Zusammensetzungen der Lösungen an, welche zwischen 0° und −11° mit Eis im Gleichgewicht sein können; *BC* die Zusammensetzungen der Lösungen, welche bez. das Salz 1—2—2 gesättigt sind. Der Schnittpunkt beider Kurven (Punkt *B*) gibt die Lösung an, welche bei der (kryohydratischen)



Temperatur  $-11^{\circ}$  mit Eis und dem Salze 1—2—2 im Gleichgewicht ist. Unterhalb dieser Temperatur sind nur Gemische von Eis und dem Salze 1—2—2 stabil. Wenn man die in der Tab. 2 gegebenen Bestimmungen RUDORFFS umrechnet in Gewichtsprozent der Lösung, also wieviel Gramm  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  in 100 g der Lösung anwesend sind, und diese Bestimmungen mit denen der Tabelle 3 vergleicht, sieht man, daß bei graphischer Darstellung eine gewisse Übereinstimmung eintritt. Weil RUDORFF die Kurve  $BC$  nicht bestimmt hat, konnte

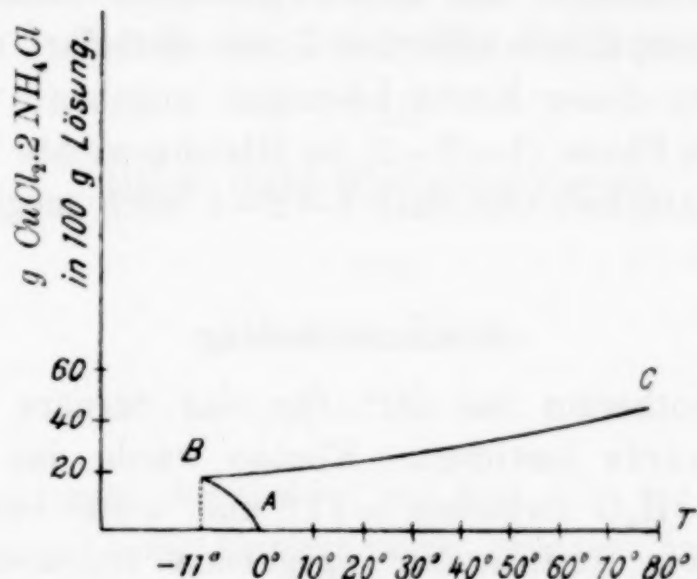


Fig. 2.

er nicht vermuten, daß der Schnittpunkt dieser Kurve mit  $AB$  bei  $-11.0^{\circ}$  liegt. In der Tabelle 2 sieht man, daß auch Bestimmungen bei  $-11.55^{\circ}$  und  $-12.6^{\circ}$  angegeben sind. Also geben diese Bestimmungen nur die Zusammensetzungen von Lösungen an, welche bez. Eis labil sind und durch Einsäen eines Kriställchen des Salzes 1—2—2 die Lösung  $B$  bei der kryohydratischen Temperatur hätte bilden müssen. Auf diese Weise sind also diese zwei Bestimmungen von RUDORFF einfach zu erklären.

Was kann man nun aus der Fig. 2 ableiten?

Gibt es die Salze 1—2—4, 1—2—2, 1—2—1, dann hätte ich diese finden müssen. Im kryohydratischen Punkte  $B$  hätten — im Fall, daß diese drei Hydrate wirklich bestehen — die Eiskurve  $AB$  und die Kurve, welche die Zusammensetzungen der Lösungen im Gleichgewichte mit dem höchsten Hydrate von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl}$  angibt, einander schneiden müssen. Die letztgenannte Kurve hätte bei höherer Temperatur durchschnitten werden müssen durch die Kurve, welche die Lösungen angibt im Gleichgewicht mit dem Salze 1—2—2 und endlich hätte diese Kurve geschnitten sein müssen

durch die Kurve, welche die Lösungen angibt, welche mit dem Salze 1—2—1 im Gleichgewicht sind. Also würde die Kurve  $BC$  in der Fig. 2 zusammengesetzt sein aus drei Zweigen, welche mit einem Knicke einander anschließen. Bei genauer Eintragung auf Millimeterpapier ist  $BC$  eine kontinuierlich verlaufende Kurve. Außerdem gaben die Analysen der von Nr. 10, 11, 15 und 20 (Tabelle 3) scharf zwischen Filtrierpapier getrockneten, aus der Lösung bei  $-10^{\circ}$ ,  $-5^{\circ}$ ,  $+30^{\circ}$ ,  $+80^{\circ}$  abgeschiedenen, festen Phasen die Zusammensetzung<sup>1</sup> des Salzes 1—2—2. Auf Grund dieser Analysen und der Kontinuität der Kurve  $BC$  darf man annehmen, daß alle Punkte dieser Kurve Lösungen angeben, welche nur mit derselben festen Phase (1—2—2) im Gleichgewichte sind. Oberhalb  $+80^{\circ}$  würde natürlich das Salz 1—2—1 noch möglich sein.

#### Zusammenfassung.

1. Die Isotherme bei  $30^{\circ}$  für das ternäre System  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  wurde bestimmt. Ebenso wurde das binäre System  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  zwischen  $-11^{\circ}$  und  $+80^{\circ}$  bestimmt.

2. Von den in der Literatur angegebenen ternären Verbindungen:  $\text{CuCl}_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  besteht nur das Salz  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Das Salz  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist zwischen den untersuchten Temperaturgrenzen  $-11^{\circ}$  und  $+80^{\circ}$  nicht existenzfähig.

<sup>1</sup> Zus.	gefunden bei	$-10^{\circ}$	22.78 % Cu	50.99 % Cl	12.09 % $\text{NH}_3$
		$-5^{\circ}$	22.81 % Cu	51.08 % Cl	12.07 % $\text{NH}_3$
		$+30^{\circ}$	22.60 % Cu	50.97 % Cl	12.03 % $\text{NH}_3$
		$+80^{\circ}$	22.72 % Cu	51.02 % Cl	12.10 % $\text{NH}_3$
	berechnet		22.88 % Cu	51.17 % Cl	12.25 % $\text{NH}_3$

*Leiden, Anorg. Laboratorium der Universität, März 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. März 1904.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische  
Chemie der Universität Göttingen.**

VII.

**Über Gold-Bleilegierungen.**

Von

RUDOLF VOGEL.

Mit 1 Figur im Text und 1 Tafel.

Die Legierungen des Goldes mit Blei sind bis jetzt noch wenig Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen; infolgedessen ist es fraglich, ob Blei und Gold miteinander überhaupt eine Verbindung eingehen. Um diese Frage zu entscheiden und die Zusammensetzung der eventuell sich bildenden Gold-Bleiverbindungen festzustellen, wurde in vorliegender Arbeit auf Grund der beim Kristallisieren geschmolzener Legierungen auftretenden thermischen Erscheinungen ein vollständiges Zustandsdiagramm ausgearbeitet.

Die bis jetzt veröffentlichten Arbeiten bieten nur wenig Anhaltspunkte betreffs des Zustandsdiagrammes der Gold-Bleilegierungen. Denn HEYCOCK und NEVILLE,<sup>1</sup> welche eine fortschreitende Erniedrigung des Schmelzpunktes von Blei durch Zusatz von Gold beobachteten, haben ihre Untersuchungen nur bis zu einem Goldgehalt von 4 Gewichtsprozenten fortgesetzt, während ANDREWS<sup>2</sup> in einer Abhandlung über die Struktur von Goldlegierungen umgekehrt nur solche von ganz geringem Bleigehalt (0.2 Gewichtsprocente) beschreibt. Aus den von ANDREWS gegebenen Abbildungen der Schiffe ist ersichtlich, daß zwischen primär ausgeschiedenen Goldkristallen sich ein Eutektikum befindet. Hieraus wäre zu schließen, daß auch der Schmelzpunkt des Goldes durch Zusatz von Blei erniedrigt

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 909 und *Proc. Chem. Soc.* **6** (1890), 160.

<sup>2</sup> *Engineering*, **66** (1898), 541.



wird. Erwähnenswert ist endlich eine Arbeit von MAEY,<sup>1</sup> weil dieser geglaubt hat, aus dem Verhalten der spezifischen Volumina von Gold-Bleilegierungen auf die Existenz einer chemischen Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Au}_2\text{Pb}_3$  schliessen zu müssen.

Die Ausarbeitung des Zustandsdiagrammes geschah in folgender Weise. Es wurden Legierungen mit einem von 10 zu 10 Gewichtsprozenten anwachsenden Bleigehalt hergestellt und durch Aufnahme von Abkühlungskurven, welche durch graphische Darstellung der in gleichen Zeitintervallen gemachten Temperaturablesungen erhalten wurden, der Beginn der partiellen und der totalen Kristallisation bestimmt. Erstere macht sich auf den Abkühlungskurven durch einen Knick, letztere durch einen Haltepunkt bemerkbar, indem die beim Erstarren frei werdende Schmelzwärme genügt, um das Sinken der Temperatur während der Dauer der Kristallisation zu verlangsamen bzw. ganz aufzuhalten. Die Zeitdauer eines Haltepunktes oder der Winkel, um den bei Beginn der Ausscheidung die Kurve von ihrer ursprünglichen Richtung abweicht, geben uns ein Maß für die Menge des kristallisierenden Stoffes, ein Umstand, der für die richtige Deutung eines Diagrammes wie das vorliegende von besonderer Wichtigkeit ist.

Da es nun einerseits wesentlich war, durch Anwendung nicht zu geringer Substanzmengen die Knicke und Haltepunkte recht deutlich hervortreten zu lassen, andererseits im Hinblick auf das wertvolle Material ein möglichst geringer Verbrauch desselben erwünscht war, ohne doch dadurch die Genauigkeit der Resultate zu beeinträchtigen, so wurden die für diesen Zweck günstigsten Verhältnisse durch Vorversuche festgestellt, welche zu folgender Versuchsanordnung führten: Die Legierungen wurden in Mengen von je 20 g in einem kleinen hessischen Tiegel vermittelt eines Gebläses oder mit einem einfachen Bunsenbrenner zum Schmelzen gebracht. Die Temperaturen, bis zu welchen die Legierungen erhitzt wurden, betrugen für solche mit 0—50 % Gold 400 bis 500°, für solche mit 50—100 % Gold 500—1100°. Während des Versuches war die Oberfläche des Metalles zur Verhütung von Oxydation mit einer Schicht fein gepulverter Holzkohle bedeckt. Dafs dieses Mittel auch tatsächlich dem gewünschten Zwecke entsprach, beweist 1. die vollkommene Übereinstimmung der bei wiederholtem Erhitzen derselben Legierung erhaltenen Resultate;

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 292.

2. stellte sich heraus, daß beim Zusammenschmelzen der beiden Metalle sich die Zusammensetzung nur um wenige Zehntelprozente änderte. Die Analyse einer Legierung, welche ihrer Synthese nach  $35.00 \pm 0.01\%$  Gold enthalten sollte, ergab  $35.26\%$  Gold. Um die bei hohen Temperaturen große Abkühlungsgeschwindigkeit zu verkleinern, war der Tiegel von einem doppelten Schutzmantel umgeben, bestehend aus zwei ineinander gesetzten und mit Asbest umwickelten Tonzylindern, deren Zwischenraum zur besseren Isolierung mit Sand gefüllt war. Außerdem wurde sofort nach Entfernung des Gebläses die obere Öffnung des Schutzmantels mit einer Asbestplatte bedeckt, die untere durch einen mit erhitztem Sand gefüllten Asbestteller verschlossen. Diese Maßregeln verhinderten sehr wirksam den schädlichen Einfluß kalter Luftströmung.

Als Pyrometer diente ein Thermoelement aus Drähten von Platin und Platin-Rhodium. Dasselbe tauchte, von einer dünnen Porzellanröhre geschützt, durch einen in der Asbestplatte befindlichen Ausschnitt hindurch in die geschmolzene Legierung, wobei für möglichst gleiche Stellung des Thermoelementes im Tiegel bei verschiedenen Versuchen gesorgt wurde, während die freien Drahtenden durch Klemmschrauben mit Kupferdrähten und durch diese mit einem Galvanometer verbunden waren. Die Klemmschrauben waren zum Schutz gegen kleine Wärmeschwankungen während der Dauer des Versuches in kleinen Reagensgläsern eingeschlossen; diese ruhten ihrerseits in einem mit Wasser gefüllten Becherglase. Die Erwärmung der an den Klemmschrauben neu entstehenden Lötstellen war so durch Messung der Wassertemperatur jederzeit leicht zu ermitteln. Letztere mußte nämlich, da das Galvanometer bei Stromlosigkeit auf  $0^\circ$  eingestellt war, zu den von diesem angezeigten Temperaturen addiert werden und zwar nach Maßgabe des in Tabelle 1 enthaltenen Faktors der durch Änderung des Verhältnisses zwischen Tem-

Tabelle 1.

Temperatur	$q$	Temperatur	$q$
$0^\circ$	1.00	$600^\circ$	0.54
100	0.89	700	0.52
200	0.76	800	0.51
300	0.65	900	0.50
400	0.59	1000	0.49
500	0.56		



peratursteigerung und Zunahme der elektromotorischen Kraft des Thermoelements entsteht.

Endlich sind sämtliche Temperaturen nach den von HOLBORN und DAY<sup>1</sup> auf der Luftthermometerskala festgelegten Werten für die Schmelzpunkte von Blei, Antimon und Gold umgerechnet. Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, daß die Schmelzpunkte von Blei und Antimon um 6°, der von Gold um 9° zu tief gefunden wurden.

Tabelle 2.

Schmelzpunkt von:	Pb	Sb	Au
nach HOLBORN u. DAY	326.9°	630.6°	1064
gefunden	320.6	624.6	1055
Fehler	−6.3°	−6.0°	−9°

Demgemäß wurden bei Temperaturen bis etwa 700° 6° addiert und bei einer höheren Temperatur  $t$ :

$$t' = 6 + \frac{3}{364} (t - 700).$$

Die genaue Feststellung der Temperaturen wurde sowohl bei der primären Ausscheidung wie bei der eutektischen Kristallisation (der gleichzeitigen Ausscheidung zweier Kristallarten) häufig durch das Auftreten von Unterkühlungen beeinträchtigt; ihre störende Wirkung war indessen überall durch zweckmäßiges Rühren und Impfen zu beseitigen. Die Tabellen 3a und 3b geben, geordnet nach steigendem Bleigehalt in Gewichtsprozenten, ein Verzeichnis der beobachteten Unterkühlungen, d. h. derjenigen Anzahl von Graden, um welche die Temperatur vor dem Beginn der eutektischen bzw. der primären Ausscheidung gesunken war.

Es sei noch bemerkt, daß die Abkühlungskurven sämtlicher Konzentrationen bis 180° verfolgt wurden.

(S. Tabelle 3a u. b, S. 15.)

Die nach der beschriebenen Methode gewonnenen Versuchsergebnisse sind unter Angabe des Bleigehaltes in Gewichts- und Atomprozenten<sup>2</sup> in Tabelle 4 zusammengefaßt. Dieselbe enthält

<sup>1</sup> *Ann. Phys.*, 4. Folge, 2 (1900), 535.

<sup>2</sup> Als Atomgewicht für Gold ist 197.2, für Blei 206.9 angenommen.

Tabelle 3 a.

Unterkühlungen bei der eutektischen Kristallisation.

Pb-Gehalt in Gewichts- prozenten	Temperaturen d. eutektischen Kristallisation	Unterkühlungen bei Ausscheidung von:			
		ohne Rühren	mit Rühren	mit Rühren u. Impfen	
10	417°	14°	5°	—	} Au <sub>2</sub> Pb
20	418	14	3	—	
30	419	32	12	2°	
35	420	26	5	—	
40	417	28	14	0	
40	251	—	12	5	} AuPb <sub>2</sub>
45	252	28	3	—	
50	253	20	12	5	
55	253	—	5	3	
60	253	50	10	0	
65	253	28	—	6	
68	254	—	10	4	
70	256	14	—	0	} Pb
75	214	—	—	0	
80	214	26	—	0	
85	215	—	—	0	
90	217	18	0	—	
95	215	14	0	—	

Tabelle 3 b.

Unterkühlungen bei der primären Ausscheidung.

Pb-Gehalt in Gewichts- prozenten	Temperaturen der primären Ausscheidung	Unterkühlg. bei primärer Ausscheidung von:			
		ohne Rühren	mit Rühren	mit Rühren u. Impfen	
45	423°	—	3°	—	} Au <sub>2</sub> Pb
50	408	30°	—	0°	
55	381	18	—	0	
60	355	15	—	0	
75	248	—	—	0	} AuPb <sub>2</sub>
80	236	20	—	0	

zunächst die Temperaturen, bei denen für die betreffende Konzentration die Ausscheidung einer Kristallart beginnt. Die folgende

Spalte gibt die Temperaturen der eutektischen Kristallisation an, sowie die dazugehörigen Kristallisationszeiten in Sekunden. Außerdem geht bei 211° eine polymorphe Umwandlung vor sich, deren Temperatur und Zeitdauer ebenfalls mit angeführt sind.

Tabelle 4.

Bleigehalt der Legierungen		Aus-scheidung einer Kristallart	Eutektische Kristallisation						Um-wandlung	
Gew.-%	Atom-%		Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit	Temp.	Zeit
0	0	1064°	—	—	—	—	—	—	—	—
10.00	9.57	929	417	30	—	—	—	—	—	—
20.00	19.25	782	418	35	235	60	—	—	—	10
30.00	29.00	632	419	40	252	50	—	—	—	20
35.00	33.91	565	420	50	255	40	—	—	211	30
40.00	38.86	489	417	35	251	60	—	—	211	20
45.00	43.82	423	—	—	252	70	—	—	211	40
50.00	48.80	408	—	—	253	65	—	—	211	50
55.00	53.81	381	—	—	253	80	—	—	211	60
60.00	58.85	355	—	—	253	95	—	—	211	85
65.00	63.90	320	—	—	253	112	—	—	211	90
68.00	66.94	292	—	—	254	120	—	—	211	95
70.00	68.99	275	—	—	256	115	—	—	211	90
75.00	74.08	248	—	—	—	—	214	95	—	—
80.00	79.22	236	—	—	—	—	214	180	—	—
85.00	84.39	—	—	—	—	—	215	250	—	—
90.00	89.56	253	—	—	—	—	217	170	—	—
95.00	94.77	290	—	—	—	—	215	90	—	—
100.00	100.00	326	—	—	—	—	—	—	—	—

Auf Grund dieser den Abkühlungskurven entnommenen Daten wurde das in Figur 1 wiedergegebene Zustandsdiagramm entworfen. Die Kristallisationszeiten sind hier proportional den in Tabelle 4 angegebenen Werten durch Senkrechte angedeutet, und zwar entspricht 1 Millimeter 10 Sekunden mit Ausnahme von  $cc'$ , wo wegen Platzmangel 1 Millimeter für 30 Sekunden gewählt ist.

Die Schmelzkurve sinkt vom Schmelzpunkt des reinen Goldes  $A$  fast geradlinig bis zum Punkte  $B$ . Hier findet sich ein sehr deutlicher Knick und eine sich daran schließende eutektische Horizontale  $bb'$ ; von  $B$  ab sinkt die Schmelzkurve weiter bis zu einem zweiten Knickpunkte  $C$  mit der zugehörigen eutektischen  $cc'$ . Im eutektischen Punkte  $D$  erreicht die Schmelzkurve ihren tiefsten Punkt und steigt von da geradlinig bis zum Schmelzpunkte von reinem



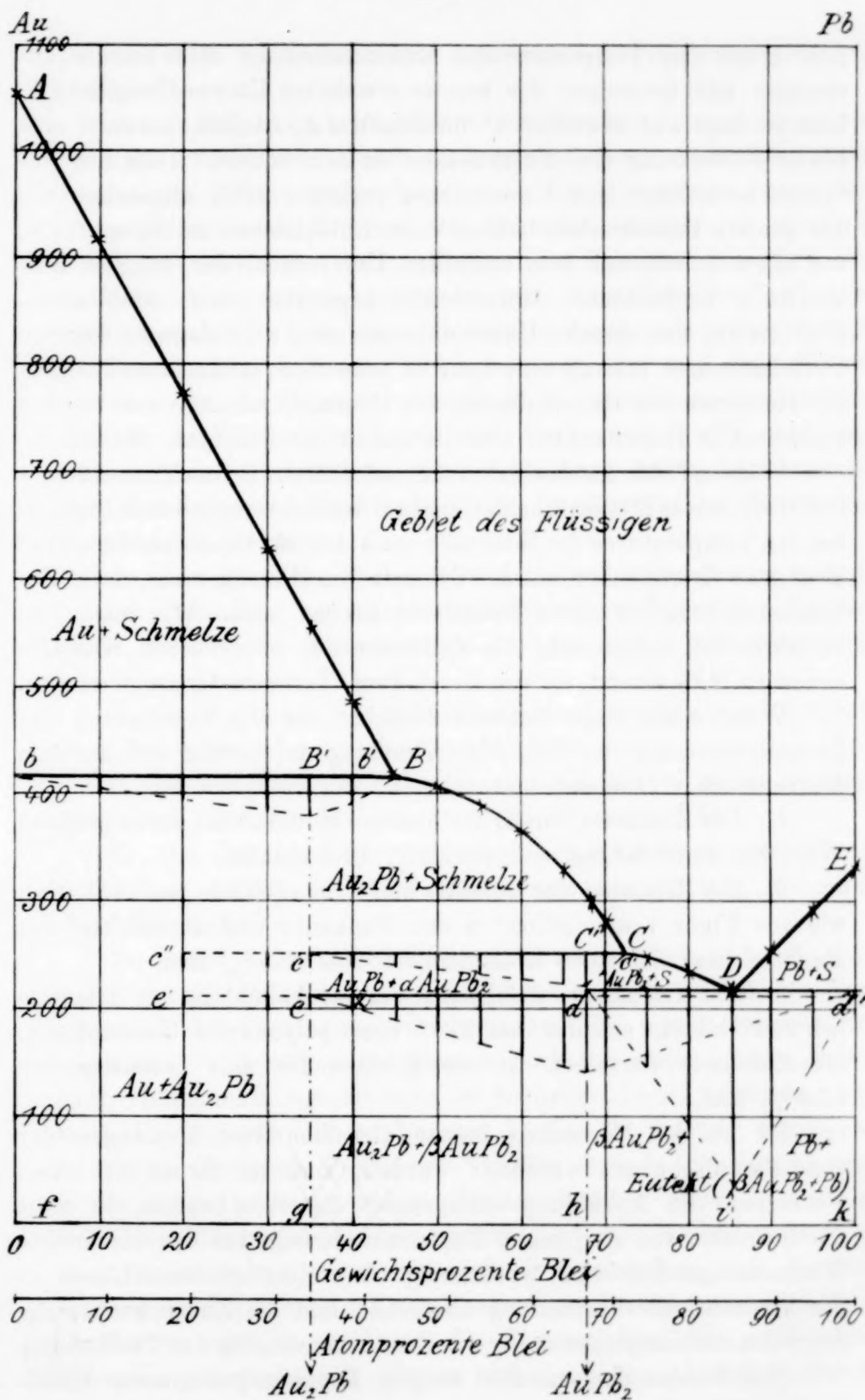


Fig. 1. Zustandsdiagramm der Gold-Bleilegierungen.

Blei *E* an. Die Temperatur der Eutektischen  $dd'$  fällt beinahe zusammen mit derjenigen der bereits erwähnten Umwandlung bei  $ed'$ , letztere liegt nur ungefähr  $4^{\circ}$  unterhalb  $dd'$ , so daß sie zuerst eine bloße Fortsetzung der Eutektischen zu sein schien. Daß hier indessen tatsächlich eine Umwandlung vorliegt, geht, abgesehen von der großen Unwahrscheinlichkeit einer Eutektischen an dieser Stelle, vor allem hervor aus dem typischen Unterschied der bei der Umwandlung beobachteten Haltepunkte gegenüber den eutektischen. Hier traten ausnahmslos Unterkühlungen ein, dort dagegen war von Unterkühlungen niemals eine Spur zu bemerken; infolgedessen zeigten die Temperaturen stets vollkommene Übereinstimmung, was bei den eutektischen Haltepunkten niemals genau der Fall war. (S. Tab. 4.)

Während sich auf den Ästen *AB* und *DE* der Schmelzkurve reines Gold resp. reines Blei ausscheidet, sind auf den Kurvenstücken *BC* und *CD* bei den Temperaturen der Intervalle von  $418-254^{\circ}$  und von  $254-211^{\circ}$  zwei neue Kristallarten mit der Schmelze im Gleichgewicht, deren Zusammensetzung vor allem festgestellt werden muß. Wie hierbei zu verfahren ist, indem man die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation zu Hilfe nimmt, ist von Herrn Prof. TAMMANN<sup>1</sup> gezeigt worden.

Wenden wir diese Methode zunächst auf die Ermittlung der Zusammensetzung der Gold-Bleiverbindung an, welche sich auf dem Kurvenstück *CD* ausscheidet.

1. Die Zeitdauer der Kristallisation bei  $254^{\circ}$  hat ihren größten Wert bei einer Schmelze, die 67.8 % Blei enthält.
2. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei  $215^{\circ}$  wird, wie aus Figur 1 ersichtlich, in den Punkten  $d$  und  $d'$  null und der Punkt  $d$  liegt bei einer Konzentration von 68.5 % Blei.
3. Die Kristallart, welche sich bei der Abkühlung der Schmelze bei  $254^{\circ}$  bildet, erleidet bei  $211^{\circ}$  eine polymorphe Umwandlung; die Zeitdauer derselben ist am größten für eine Schmelze von 67.5 % Blei.

Da zu den Versuchen immer dieselben Gewichtsmengen der Gold-Bleimischungen verwandt wurden, und da ferner bei allen Versuchen die Abkühlungsbedingungen dieselben waren, so muß die Schmelze von derjenigen Zusammensetzung, bei der die größte Wärmemenge frei wird, vollständig ohne Rest zu hinterlassen in die kristallisierte Verbindung übergehen und die Zusammensetzung der Schmelze entspricht daher der Zusammensetzung der Verbindung.

Nun kommt der aus den vorigen Angaben genommene Mittel-

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 37, 303.



wert von 67.93 % Blei sehr nahe der Formel  $\text{AuPb}_2$ , welche 67.72 % erfordert.

Diese Folgerung wird durch die Struktur der Legierungen bestätigt. Trägt man durch äußerst langsame Abkühlung unter beständigem Rühren dafür Sorge, daß sich die primär ausgeschiedenen Kristalle ( $\text{Au}_2\text{Pb}$ ) mit der Schmelze vollkommen umsetzen können, so erhält man beim Abkühlen der Schmelze mit 68 % Blei ein fast nur aus langen, dichtgedrängten Kristallen der Verbindung  $\text{AuPb}_2$  bestehendes Konglomerat, zwischen denen sich geringe Mengen von Eutektischem befinden. Kühlt man schneller und ohne Rühren ab, so zeigt das Konglomerat noch die primär ausgeschiedenen Kristalle  $\text{Au}_2\text{Pb}$  eingehüllt von der Verbindung  $\text{AuPb}_2$  und eine größere Menge Eutektikum. Die Verbindung  $\text{AuPb}_2$  ist härter als Blei, ziemlich spröde und kristallisiert in silberweißen Nadeln mit abgerundeten Umrissen.

In ganz ähnlicher Weise läßt sich die Zusammensetzung einer zweiten Verbindung ermitteln, deren Kristalle sich auf dem Kurvenstück  $BC$  bei den Temperaturen des Intervalles von  $418-254^\circ$  primär ausscheiden.

1. Die Zeitdauer der Kristallisation bei  $418^\circ$  hat ihren größten Wert bei einer Schmelze von 35.0 % Blei.

2. Die Zeitdauer der Kristallisation bei  $254^\circ$  wird im Punkte  $c$  gleich Null, dem ein Bleigehalt von 35.0 % entspricht.

3. Die Zeitdauer der polymorphen Umwandlung, welche die Verbindung  $\text{AuPb}_2$  bei  $211^\circ$  erleidet, wird bei 35.0 % Bleigehalt ebenfalls gleich Null.

Zu 2 und 3 ist zu bemerken, daß ursprünglich weder die Zeitdauer der Eutektischen, noch die der Umwandlung bei der Konzentration der Verbindung verschwanden. Es waren vielmehr entgegen den Forderungen der Theorie noch bei einem Bleigehalt von 20 % Haltepunkte von 60 bzw. 10 Sekunden Dauer erkennbar, wie es in Fig. 1 durch die punktierten Linien  $cc''$  und  $ee'$  angedeutet ist. Herr Professor TAMMANN<sup>1</sup> hat die Gründe dieser abnormen Erscheinung klargelegt und gezeigt, in welcher Weise in solchem Falle die thermische Analyse anzuwenden ist. Hierauf verweisend kann ich mich hier auf die Bemerkung beschränken, daß die Verbindung infolge schneller Kristallisation die bereits ausgeschiedenen Goldkörner umhüllt, wodurch die Konzentration der restierenden Schmelze geändert wird. Daher treten auf den Abkühlungskurven

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. folgende Abhandlung.

die  $cc''$  und  $ee'$  entsprechenden Haltepunkte noch bei Legierungen von höherem Goldgehalt als die Verbindung erfordert, auf. Fig. 3 (Tafel 1) gibt die durch zu rasches Abkühlen erhaltene abnorme Struktur einer Legierung mit 35 % Blei wieder, die bei langsamer Abkühlung und unter Rühren nur aus Kristallen  $Au_2Pb$  besteht. Man sieht auf einem dunkeln Eutektikum eine Menge Kristalle der Verbindung. Die von ihr umhüllten Goldkörner sind perlenschnurartig und in Form von Leisten angeordnet. Es war nun zu beweisen, daß nach Entfernung der Goldeinschlüsse bei dieser Konzentration die reine Verbindung auftritt. Zu diesem Zwecke wurde die Legierung mehrere Stunden lang bei etwa  $420^\circ$  in einem breiförmigen Zustande erhalten, um durch Abschmelzen der Verbindung die Goldkörner bloßzulegen und zur Auflösung zu bringen. In der Tat waren nun auf der nach Beendigung des Erhitzens aufgenommenen Abkühlungskurve die der Eutektischen  $cc'$  und der Umwandlung  $ed'$  entsprechenden Haltepunkte nicht mehr wahrnehmbar. Demgemäß hatte sich auch die Struktur verändert. Die Schlifffläche des Kristallkonglomerats zeigte jetzt fast nur noch die Verbindung, deren einzelne Kristalle stellenweise nicht mehr zu unterscheiden waren, außerdem noch ganz geringe Überreste von Gold. Die reine Verbindung liegt also bei einem Bleigehalt von nahezu 35 %; 34.41 % ist aber der theoretische Bleigehalt einer Verbindung von der Formel  $Au_2Pb$ .

Die Verbindung  $Au_2Pb$  scheidet sich bei langsamer Abkühlung in großen, gut ausgebildeten weißen Kristallen aus. Dieselben gehören wahrscheinlich dem rhombischen System an und sind von den langen, nadelförmigen Kristallen der Verbindung  $AuPb_2$  leicht zu unterscheiden. Noch mehr als bei der letzteren Verbindung tritt hier der Gegensatz zu der großen Dehnbarkeit und Weichheit der reinen Metalle hervor: Die Verbindung  $Au_2Pb$  ist noch spröder als die Verbindung  $AuPb_2$ . Jene läßt sich leicht pulverisieren, diese nicht. Die Formel  $Au_2Pb$  entspricht den bekannten Valenzen von Blei und Gold nicht, dagegen findet die Formel  $Au_2Pb$  ihr Analogon im Goldoxydul.

Wie bereits erwähnt, hat MAEY auf Grund seiner Untersuchungen über die Abhängigkeit des spezifischen Volumens der Gold-Bleilegierungen von ihrer Zusammensetzung das Vorhandensein einer Verbindung  $Au_2Pb_3$  angenommen. Die Existenz einer solchen Verbindung muß aber nach dieser Untersuchung als ausgeschlossen gelten, denn das Zustandsdiagramm zeigt, daß sich eine Verbindung



$\text{Au}_2\text{Pb}_3$  mit 61.1 % Blei nicht bildet. Das spezifische Volumen ist für binäre Legierungen, welche aus zwei Strukturelementen bestehen, eine lineare Funktion der Zusammensetzung. Tritt an Stelle eines dieser Elemente in der Legierung ein neues auf, so ändert sich das spezifische Volumen auf einer neuen Geraden. Der Schnittpunkt zweier solcher Geraden entspricht der Zusammensetzung einer Verbindung. Diese von MAEY angewandte Methode ist aber für die Bestimmung der Zusammensetzung einer Verbindung nur dann brauchbar, wenn die Legierungen aus zwei, nicht aber, wenn sie wie hier bei schnellerer Abkühlung zwischen 10 und 72 % Blei aus drei Strukturelementen bestehen. In solchen Fällen muß man bei Anwendung der MAEYSchen Methode zu unrichtigen Resultaten gelangen.

Die Zustandsfelder, sowie die Stoffe, welche auf denselben stabil sind, finden sich in Tabelle 5 verzeichnet.

Tabelle 5.

Zustandsfelder.

I. Gebiet des Flüssigen: nach unten begrenzt durch die Schmelzkurve  $A B C D E$ .

II. Gebiete mit einer Kristallart:

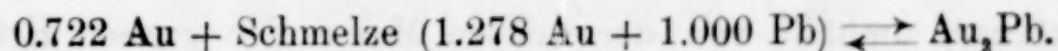
$A B b$	Au	} + Schmelze
$B' C c$	$\text{Au}_2\text{Pb}$	
$C' D d$	$\text{AuPb}_2$	
$D E d'$	Pb	

III. Gebiete mit zwei Kristallarten:

$b B' g f$	$\text{Au} + \text{Au}_2\text{Pb}$
$e C' d e$	$\text{Au}_2\text{Pb} + \alpha \text{AuPb}_2$
$e d h g$	$\text{Au}_2\text{Pb} + \beta \text{AuPb}_2$
$d D i h$	$\beta \text{AuPb}_2 + \text{Eutekt. } (\beta \text{AuPb}_2 + \text{Pb})$
$D d' k i$	$\text{Pb} + \text{Eutekt. } (\beta \text{AuPb}_2 + \text{Pb})$

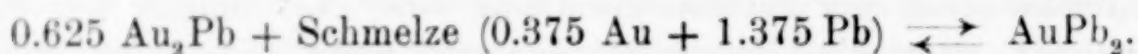
Zu den Gebieten mit zwei Kristallarten gehören noch zwei schmale Zustandsfelder zwischen der Eutektischen  $dd'$  und der punktierten Umwandlung  $ed'$ . Auf dem einen von  $d$  bis  $D$  reichenden ist  $\alpha \text{AuPb}_2 + \text{Eutekt. } (\alpha \text{AuPb}_2 + \text{Pb})$ , auf dem anderen von  $D$  bis  $d'$   $\text{Pb} + \text{Eutekt. } (\alpha \text{AuPb}_2 + \text{Pb})$  stabil.

Die Ausscheidung der einzelnen Stoffe und die Bildung der Verbindungen geht folgendermaßen vor sich: Längs der Linie  $AB$  scheidet sich primär reines Gold aus, welches auf dem Felde  $ABb'$  mit der Schmelze im Gleichgewicht ist. Bei  $418^\circ$  geht in Grammolekülen ausgedrückt folgende Reaktion vor sich:





Es werden also primär ausgeschiedene Goldkristalle unter Bildung der Verbindung  $\text{Au}_2\text{Pb}$  aufgezehrt und zwar vollständig im Punkte  $B'$ , wo die Umsetzung ohne Rest zu hinterlassen stattfindet. Auf dem Kurvenstück  $BC$  scheidet sich direkt aus der Schmelze die Verbindung  $\text{Au}_2\text{Pb}$  aus. Dieselbe setzt sich bei  $254^\circ$  mit der restierenden Schmelze von 72 % Bleigehalt nach folgender Gleichung in die Verbindung  $\text{AuPb}_2$  um:



Längs  $CD$  tritt die Verbindung  $\text{Au}_2\text{Pb}$  als primäre Ausscheidung auf. Im Punkte  $D$  kristallisiert die ganze Schmelze vollständig unter Bildung eines Eutektikums aus der Verbindung  $\text{AuPb}_2$  und reinem Blei; letzteres zeigt sich auf  $DE$  als primäre Ausscheidung.

Die aus dem Diagramm gezogenen Schlüsse wurden vollkommen bestätigt durch die mikroskopische Untersuchung der Struktur der Legierungen, welche bereits ohne jedes Ätzmittel sehr deutlich und schön zutage trat. Die Schiffe von 0—45 % Blei zeigen deutlich drei Strukturelemente:

1. primär ausgeschiedene Goldkristalle,
2. die Verbindung  $\text{Au}_2\text{Pb}$ , welche die Goldkörner fast vollkommen umhüllt und
3. ein Eutektikum.

Die an ihrer gelben Farbe leicht erkennbaren Goldkristalle haben meist ganz unregelmäßige Gestalt. Während dieselben in Figur 1 (Tafel 1), wo sie teilweise durch Kreuz kenntlich gemacht sind, ganz regellos über die Oberfläche des Schliffes zerstreut liegen, ist in Figur 3 eine sehr schöne dendritische Anordnung erkennbar. Das zweite Strukturelement, die Verbindung  $\text{Au}_2\text{Pb}$ , tritt in weissen, gut ausgebildeten Kristallen auf, deren Gestalt am deutlichsten in Fig. 2 und Fig. 4 zu sehen ist. Zu Fig. 3 muß, da hier die Verbindung eigentlich rein auftreten sollte, bemerkt werden, daß diese abnorme Struktur bei gewöhnlicher Abkühlung erhalten wurde, wogegen nach nochmaligem längern Erhitzen bei  $420^\circ$  und langsamer Abkühlung die Legierung nur aus den grossen, weissen Kristallen von Fig. 2 bestand. Fig. 2 gibt die Struktur einer Legierung, welche schneller als diese und langsamer als jene abgekühlt ist. Diese Struktur ist eine charakteristisch abnorme. Man bemerkt am unteren Rande des Schliffes unregelmässig umgrenzte Goldkörner, umhüllt von der weissen Masse der grossen Kristalle

( $\text{Au}_2\text{Pb}$ ). Letztere sind an den nicht durch Umhüllung mit  $\text{AuPb}_2$  geschützten Flächen stark aufgelöst. Zwischen den kleinen Kristallen  $\text{AuPb}_2$  ist das dunklere, fein granuliert Eutektikum, bestehend aus  $\text{Au}_2\text{Pb} + \text{AuPb}_2$ , zu erkennen.

Auf den Schlifflflächen der Legierungen von 45—72 % Blei ist primär ausgeschiedenes Gold nicht mehr wahrnehmbar. Dagegen treten hier primär Kristalle der Verbindung  $\text{Au}_2\text{Pb}$  auf in Form von großen Kristallskeletten von selten schöner Ausbildung und Mannigfaltigkeit; es finden sich Kreuze, netzartige und dendritische Gebilde. In Fig. 4 sind einige dieser Kristallskelette, welche für die Zugehörigkeit zum rhombischen System sprechen, abgebildet. Sie sind von einem grobkörnigen Eutektikum, aus den beiden Verbindungen umgeben und teilweise davon aufgelöst.

Von 72—85 % Blei enthalten die Schliffe die primär ausgeschiedene Verbindung  $\text{AuPb}_2$ . Fig. 5 zeigt ihre mit der vorigen Verbindung gar nicht zu verwechselnden wetzsteinartigen Kristalle, unter sich parallel und auf verschiedenen Feldern in verschiedener Lage angeordnet. Das obere Gebiet läßt die Kristalle im Querschnitt, das untere im Längsschnitt erkennen. Daß auch diese Verbindung bei langsamer Abkühlung fast ganz rein und in schönen langen Nadeln zu erhalten ist, wurde bereits erwähnt. Die Struktur des die Verbindung umgebenden Eutektikums ist infolge starker Oxydation hier nicht wahrzunehmen. Das Eutektikum besteht aus  $\text{Au}_2\text{Pb} + \text{Pb}$ .

In Fig. 6 endlich ist das Aussehen der Struktur der Legierungen von 85—100 % Blei wiedergegeben. In einem Eutektikum von derselben Zusammensetzung wie das vorhergehende liegen abgerundete, dunkle, primär ausgeschiedene Bleikristalle zerstreut. Die hellen und dunklen Bestandteile des Eutektikums sind hier deutlich zu unterscheiden.

Die Untersuchung hat ergeben, daß unter den Legierungen von Gold und Blei zwei chemische Verbindungen existieren, deren Zusammensetzung den Formeln  $\text{Au}_2\text{Pb}$  und  $\text{AuPb}_2$  entspricht.

Zum Schlusse erlaube ich mir, Herrn Prof. TAMMANN für seinen mir jederzeit gewährten Beistand, sowie für sein reges Interesse am Gelingen dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1905.

## Über die Anwendung der thermischen Analyse in abnormen Fällen.

Von  
G. TAMMANN.

Mit 2 Figuren im Text.

Bekanntlich ist die thermische Analyse, welche auf Grundlage von Abkühlungskurven die Zusammensetzung von Kristallarten ohne mechanische Trennung derselben zu ermitteln erlaubt, die einzige Methode, welche bei der Untersuchung schwer schmelzbarer Kristallkonglomerate zur Zeit in praxi anwendbar ist. Diese Methode ist in einem abnormen Falle in der vorstehenden Arbeit des Herrn VOGEL über Gold-Bleiverbindungen angewandt, doch sind zum besseren Verständnis derselben wohl noch einige allgemeine Bemerkungen notwendig.

Die thermische Analyse stützt sich auf die allgemeinen Sätze und Erfahrungen der Lehre von dem Gleichgewicht heterogener Systeme, welche wir in erster Linie J. W. GIBBS und H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM verdanken.

In einer früheren<sup>1</sup> Mitteilung wurde gezeigt, in welcher Weise die Zusammensetzung von kristallisierten, chemischen Verbindungen durch thermische Analyse bestimmt werden kann, und zwar wurden die beiden Hauptfälle:

1. die Verbindung schmilzt zu einer homogenen Flüssigkeit und
2. die Verbindung zerfällt bei einer bestimmten Temperatur in eine andere Kristallart und eine Schmelze

näher untersucht.

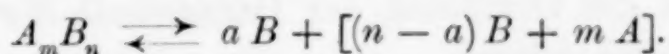
In dem zweiten Falle können bei der Anwendung der thermischen Analyse einige Komplikationen auftreten, durch welche die Erreichung des Zwecks der thermischen Analyse verhindert zu werden scheint. Es soll nun gezeigt werden, daß auch in solchen

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303.



Fällen die Zusammensetzung der Verbindung, wenn auch auf einem Umwege, festgestellt werden kann.

Gesetzt die Kristalle von der Zusammensetzung  $A_mB_n$  zerfallen bei einer bestimmten Temperatur in die Kristallart  $B$  und eine Schmelze, welche die Komponente  $B$  und die ganze Menge der Komponente  $A$  enthält. Ferner nehmen wir an, daß diese Reaktion reversibel ist, daß sie sich also nach folgender Gleichung vollzieht:

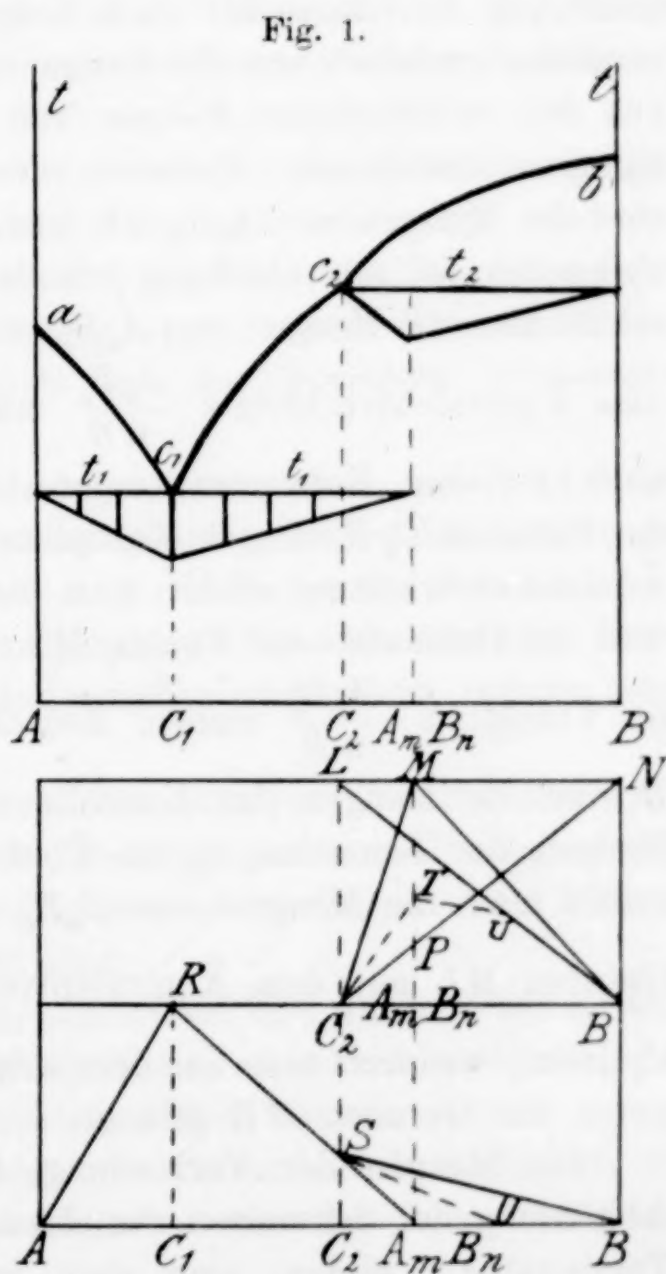


Die Symbole  $A$  und  $B$  geben molekulare Mengen an,  $m$ ,  $n$  und  $a$  sind reine Zahlen.

Das Zustandsdiagramm aller Mischungen der beiden Stoffe  $A$  und  $B$ , welche nur die eine Verbindung  $A_mB_n$  miteinander eingehen, ist in Figur 1 dargestellt.

Bei den Temperaturen der Kurve  $ac_1$  sind die Schmelzen, deren Zusammensetzung den Punkten der Kurve  $ac_1$  entspricht, im Gleichgewicht mit den Kristallen des Stoffes  $A$ , auf der Kurve  $c_1c_2$  sind die Kristalle von  $A_mB_n$  und auf der Kurve  $c_2b$  die Kristalle von  $B$  mit den Schmelzen, deren Zusammensetzung durch die Temperatur bestimmt ist, im Gleichgewicht.

Aus den Schmelzen von der Zusammensetzung zwischen  $B$  und  $C_2$  scheiden sich bei der Abkühlung zuerst die Kristalle des Stoffes  $B$  aus, ist die Temperatur  $t_2$  erreicht, so sind die Schmelzen in ein Gemenge von  $B$ -Kristallen und Schmelze von der Zusammen-



setzung  $C_2$  zerfallen. Läßt man gleiche Gewichtsmengen der Schmelzen verschiedener Zusammensetzung sich auf die Temperatur  $t_2$  abkühlen,

so wächst proportional dem Gehalt an  $B$  in den Schmelzen die Menge der ausgeschiedenen  $B$ -Kristalle und die Menge der Schmelze von der Zusammensetzung  $c_2$  nimmt proportional dem Gehalt an  $B$  in den Schmelzen ab.

In Fig. 2 sind diese Mengen graphisch in Abhängigkeit von der Konzentration der ursprünglich vollkommen flüssigen Schmelzen dargestellt. Die Ordinaten der Geraden  $LB$  sind den Mengen der Schmelze  $c_2$  und die Ordinaten der Geraden  $C_2 N$  sind den Mengen der  $B$ -Kristalle proportional.

Wird nun den Gemengen von  $B$ -Kristallen und der Schmelze  $C_2$  bei der Temperatur  $t_2$  Wärme entzogen, so geht die Reaktion zwischen den  $B$ -Kristallen und der Schmelze  $C_2$  im Sinne der Gleichung 1) von rechts nach links vor sich. Eine einfache Konstruktion gestattet uns die Menge der Kristallart  $A_m B_n$ , welche sich aus den verschiedenen Mengen von  $B$  und der Schmelze  $C_2$  bilden kann, zu bestimmen. Zwischen den Konzentrationen  $C_2$  und  $A_m B_n$  sind die Mengen von  $A_m B_n$ , da hier ein Überschufs der Schmelze  $C_2$  vorhanden ist, nur abhängig von der Menge der  $B$ -Kristalle. Man erhält also die Mengen von  $A_m B_n$ , wenn man die Mengen von  $B$  mit dem Äquivalentverhältnis  $\frac{A_m B_n}{n B}$  multipliziert. Die Mengen von  $B$  sind in diesem Konzentrationsintervalle proportional den Ordinaten der Geraden  $C_2 P$ . Durch Multiplikation dieser Ordinaten mit jenem Äquivalentverhältnis erhält man die Ordinaten der Geraden  $C_2 M$ , weil die Ordinaten der Punkte  $M$  und  $P$  bei der Konzentration  $A_m B_n$  im Verhältnis  $\frac{A_m B_n}{n B}$  stehen. Zwischen der Konzentration  $A_m B_n$  und  $B$  sind die Mengen der Kristalle von  $A_m B_n$  im Vergleich zu den Mengen der Schmelze  $C_2$  im Überschufs vorhanden, infolgedessen erhält man die Mengen von  $A_m B_n$ , wenn man die Ordinaten der Geraden  $BL$  mit dem Äquivalentverhältnisse  $\frac{A_m B_n}{m A + (n - a) B}$  multipliziert, wodurch man aus dem entsprechenden Grunde zu den Ordinaten der Geraden  $MB$  gelangt.

Die Mengen der Verbindung  $A_m B_n$ , welche sich während der Abkühlung der Schmelzen verschiedener Zusammensetzung bei der Temperatur  $t_2$  bilden, sind also, wenn die Zusammensetzung der homogenen Schmelzen sich von  $C_2$  nach  $B$  hin ändert, proportional den Ordinaten der beiden Geraden  $C_2 M$  und  $BM$ . Da ferner die Wärmemenge, welche bei der Bildung von  $A_m B_n$  bei der Temperatur



$t_2$  frei wird, proportional ist der Menge der Verbindung  $A_mB_n$ , so muß auch die Zeitdauer, während der sich während der Abkühlung die Temperatur  $t_2$  bei gleichen Abkühlungsbedingungen gleicher Mengen der Schmelzen konstant erhält, proportional sein den Ordinaten der beiden Geraden  $C_2M$  und  $BM$ . Man hat also in der Bestimmung dieser Zeitdauer, welche aus den Abkühlungskurven abgeleitet werden kann, ein Mittel, die Zusammensetzung der Verbindung  $A_mB_n$  zu ermitteln.

Ein zweites Mittel ergibt sich aus folgender Überlegung. Die Menge der Schmelze, welche bei der Temperatur  $t_1$  aus den Schmelzen verschiedener Zusammensetzung unter gleichzeitiger Ausscheidung der Kristallarten  $A$  und  $A_mB_n$  kristallisiert, ist den Ordinaten der Geraden  $AR$  und  $A_mB_nR$  proportional. Es wird also die Menge, welche bei der Temperatur  $t_1$  kristallisiert, gerade bei der Zusammensetzung der Verbindung  $A_mB_n$  Null werden.

Interpoliert man also aus der Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur  $t_2$  ihren größten Wert und extrapoliert man aus der Zeitdauer der Kristallisation bei  $t_1$  die Konzentration, bei welcher diese Null wird, so müssen die beiden so gefundenen Konzentrationen untereinander gleich und gleich sein der gesuchten Zusammensetzung der Verbindung  $A_mB_n$ .

In Fig. 1 ist das dadurch angedeutet, daß auf den beiden Horizontalen bei den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  Senkrechte aufgetragen sind, deren Längen proportional sind den Zeiten der Kristallisation. Die Geraden, welche durch die Endpunkte dieser Senkrechten, deren Werte durch die Beobachtung festzustellen sind, gehen, müssen jenen Forderungen genügen.

Der Anwendung der thermischen Analyse, bei der aus dynamischen Erscheinungen auf die Bedingungen von Gleichgewichten geschlossen wird, stehen keine Hindernisse im Wege, wenn folgende allgemeine Bedingungen erfüllt sind:

1. Müssen die Reaktionen, welche vor und während der Kristallisation in den Schmelzen sich abspielen, so schnell verlaufen, daß sie dem Vorgang der Kristallisation folgen können.
2. Muß die Menge, welche pro Zeiteinheit kristallisiert, nur von dem Betrage des Wärmeabflusses aus der kristallisierenden Masse abhängen.

Die Erfüllung dieser Bedingungen ist in allen Fällen notwendig. Wenn aber die Verbindung bei Temperatursteigerung in eine Kristallart anderer Zusammensetzung und Schmelze zerfällt, so



müssen aufser jenen allgemeinen Bedingungen noch besondere erfüllt sein, damit die thermische Analyse zu richtigen Resultaten führt. Über diese Bedingungen geben folgende Überlegungen Rechenschaft.

Der Vorgang, den die Gleichung 1) betreffs der reagierenden Stoffmengen beschreibt, kann sich in verschiedener Weise abspielen:

1. Die Kristalle der Verbindung  $A_mB_n$  scheiden sich aus der Schmelze aus, während gleichzeitig die Kristalle von  $B$  sich auflösen.

2. Aus der Schmelze diffundiert der Stoff  $A$  in die Kristalle des Stoffes  $B$ , die Verbindung bildet sich also erst in diesen Kristallen.

3. Bei der Bildung der Kristallisationszentren der Verbindung  $A_mB_n$  wird von diesen die Oberfläche der Kristalle  $B$  bevorzugt und es kann, besonders wenn die Bildung der Kristallisationszentren  $A_mB_n$  erst nach einer grösseren Unterkühlung eintritt, die Anzahl derselben pro Flächeneinheit sehr erheblich sein.

Vollzieht sich die Kristallisation in der zweiten Art, so muß sich an der Oberfläche der Kristalle  $B$  bei der Temperatur  $t_2$  eine Schicht der Verbindung  $A_mB_n$  bilden, und wenn sich die Kristallisation in der dritten Art vollzieht, so kann sich eine solche Schicht auf der Oberfläche der Kristalle  $B$  bilden, welche die Berührung zwischen den Kristallen  $B$  und der Schmelze aufhebt und dadurch eine Auflösung der  $B$ -Kristalle in der Schmelze verhindert.

Wir wollen nun annehmen, daß die Umhüllung der  $B$ -Kristalle durch die  $A_mB_n$ -Kristalle eine totale ist, ohne fürs erste die Frage nach der Ursache dieser totalen Umhüllung, welche sich von Fall zu Fall ändern kann, zu berühren.

Durch Eintritt von totaler Umhüllung wird die Reaktion zwischen den  $B$ -Kristallen und der Schmelze verhindert, dadurch müssen sich die Mengen, welche bei den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  kristallisieren, wesentlich ändern.

Die Mengen der Schmelze  $C_2$ , welche sich gebildet haben, nachdem die Temperatur  $t_2$  erreicht ist, sind durch die Ordinaten der Geraden  $LB$  gegeben. Tritt nun ohne Unterkühlung die Ausscheidung von  $A_mB_n$  unter totaler Umhüllung von vorhandenen  $B$ -Kristallen ein, so können die verschiedenen Mengen der Schmelze  $C_2$  nicht mehr bei konstanter Temperatur kristallisieren, weil während der Kristallisation von  $A_mB_n$  ohne gleichzeitige Auflösung der  $B$ -Kristalle die Konzentration der Schmelze sich ändert, indem sie reicher an  $A$  wird. Infolgedessen wird während der Ausscheidung

von  $A_mB_n$  die Temperatur und Zusammensetzung der Schmelze sich auf der Kurve  $C_2C_1$  (Fig. 1) ändern. Auf den Abkühlungskurven finden sich dann bei der Temperatur  $t_2$  keine Haltepunkte, sondern nur Knicke, deren Deutlichkeit mit steigendem Gehalt an  $B$  abnehmen muß, weil mit steigendem Gehalt an  $B$  die Menge der Schmelze  $C_2$  abnimmt.

Außerdem tritt noch folgende Abnormität ein. Da die Menge der Schmelze  $C_2$ , welche bei der Temperatur  $t_1$  eutektisch kristallisiert, gleich ist der Ordinate  $SC_2$  und da für  $B$ -reichere Schmelzen diese Mengen den bei der Temperatur  $t_2$  vorhandenen Mengen von Schmelze proportional sind, so sind die Mengen der Schmelze  $C_1$ , welche bei der Temperatur  $t_1$  sich aus den homogenen Schmelzen von  $C_2$  bis  $B$  gebildet haben, gleich den Ordinaten der Geraden  $SB$ . Dementsprechend müssen sich im Falle vollständiger Umhüllung auf den Abkühlungskurven bei der Temperatur  $t_1$  Haltepunkte finden, deren Zeitdauer erst bei der Konzentration  $B$  Null wird. Es versagt also in diesem Fall die thermische Analyse, und es ist nicht möglich, auf dem gewöhnlichen Wege die Zusammensetzung der Verbindung  $A_mB_n$  zu ermitteln.

Entsprechend den Anomalien, welche bei der Abkühlung der Schmelzen beobachtet werden, ist auch die Struktur der erhaltenen Kristallkonglomerate eine abnorme. Dieselben enthalten zwischen den Gesamtkonzentrationen  $C_2$  bis  $B$  die Kristalle  $B$ , welche von den Kristallen  $A_mB_n$  vollständig umhüllt sind, und zwischen diesen findet sich ein Eutektikum, welches aus den Kristallen  $A_mB_n$  und  $A$  besteht. Es ist eine Kristallart nämlich  $A$  zu viel vorhanden, deren Vorhandensein durch die Umhüllung der  $B$ -Kristalle erklärt wird. Ein Kristallkonglomerat von solcher Struktur kann sich aus einer Schmelze, bestehend aus zwei Komponenten, nicht bilden, wenn die Kristallisation sich in der Weise vollzieht, daß in jedem Moment Gleichgewicht zwischen den Kristallen und der Schmelze vorhanden ist.

Es kann die Umhüllung der  $B$ -Kristalle nur eine partielle sein, welche dadurch verursacht wird, daß sich die Kristallisationszentren von  $A_mB_n$  unregelmäßig in kleinerer Anzahl an der Oberfläche der  $B$ -Kristalle bilden. In einem solchen Fall wird mit der Menge der ausgeschiedenen  $B$ -Kristalle die Menge von  $B$ , welche sich bei der Temperatur  $t_2$  während der Ausscheidung von  $A_mB_n$  auflösen kann, wachsen, weil mit der Menge der  $B$ -Kristalle ihre Oberfläche zunimmt und die Anzahl der Kristallisationszentren von  $A_mB_n$  abnimmt.



Gesetzt die Menge von  $A_mB_n$ , welche sich bei der Temperatur  $t_2$  aus der Schmelze  $A_mB_n$  bildet, sei gleich der Ordinate,  $T A_mB_n$ , dann werden die Mengen von  $A_mB_n$ , welche sich aus den Schmelzen anderer ursprünglicher Konzentrationen bilden, durch die Ordinaten der gebrochenen Geraden  $TuB$  und der Geraden  $C_2T$  gegeben. Es wird also wiederum die Zusammensetzung der Verbindung durch die thermische Analyse bestimmbar, weil die Zeitdauer, während der die Temperatur  $t_2$  sich konstant erhält, ihren größten Wert haben wird bei derjenigen Zusammensetzung der homogenen Schmelzen, welche gleich ist der Zusammensetzung der Kristallart  $A_mB_n$ .

Die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur  $t_1$  wird jetzt bei der Konzentration  $U$  Null werden, da die Mengen der Schmelzen, welche bei der Temperatur  $t_1$  kristallisieren, proportional sind den Ordinaten der Kurve  $SU$ .

Man braucht aber auch auf das zweite Mittel zur Bestimmung und Kontrolle der Zusammensetzung der Verbindung nicht zu verzichten. Erhitzt man die erhaltenen Kristallkonglomerate von der Gesamtzusammensetzung  $C_2$  bis  $U$  auf die Temperatur  $t_2$  und sorgt entweder durch vorhergehendes Pulverisieren oder durch Zerreiben der Kristalle unter ihrer Schmelze dafür, daß die  $B$ -Kristalle mit der Schmelze  $C_2$  in Berührung kommen können, so verschwinden sie vollständig. Kühlt man nun die erhitzten Massen ab, so verschwinden auf den Abkühlungskurven die Haltepunkte für alle Gesamtkonzentrationen von  $A_mB_n$  bis  $U$ . Die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temperatur  $t_1$  kann also, wenn nach abermaliger Erhitzung die Reaktion zwischen  $B$ -Kristallen und Schmelze  $C_2$  möglichst vollständig geworden ist, wieder zur Bestimmung der Zusammensetzung von  $A_mB_n$  herangezogen werden.

*Göttingen, Institut für anorg. Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1905.



**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische  
Chemie der Universität Göttingen.**

**VIII.**

**Über Gold-Thalliumlegierungen.**

Von

**M. LEVIN.**

Mit 2 Figuren im Text.

Eine eingehende Untersuchung der Gold-Thalliumlegierungen liegt bisher nicht vor. HEYCOCK und NEVILLE<sup>1</sup> haben die Gefrierpunktserniedrigungen gemessen, die Thallium durch Zusatz von Gold bis zu 7.13 Atomprozenten erfährt. Von OSMOND und ROBERTS AUSTEN<sup>2</sup> sind die mechanischen Eigenschaften einer Gold-Thalliumlegierung von 0.2 % Thalliumgehalt untersucht worden. Über das chemische Verhalten der beiden Metalle zu einander ist somit nichts bekannt; hierüber Aufklärung zu bringen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit. Zur Beantwortung der Frage, ob Gold und Thallium beim Zusammenschmelzen eine Verbindung eingehen, wurde das Schmelzdiagramm der Gold-Thalliumlegierungen auf Grund von Abkühlungskurven aufgenommen. Über die theoretische Begründung dieser Arbeitsweise und die Gesichtspunkte, die bei der Ausführung der Versuche zu berücksichtigen sind, findet man näheres in der Abhandlung von G. TAMMANN:<sup>3</sup> „Über die Ermittlung der Zusammensetzung chemischer Verbindungen ohne Hilfe der Analyse“ und in den voraufgehenden metallographischen Mitteilungen.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> *Journ. Chem. Soc.* **65** (1894), 31.

<sup>2</sup> *Phil. Trans.* **179** (1888), 339; **187 A** (1896), 417; *Bull. Soc. d'encour* [5] **1** (1896), 1136; *Contr. à l'étude des alliages* **1901**, 71.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 308.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 54, 385; **42** (1904), 353; **43** (1905), 182.

Die Temperaturen wurden mit einem Platin-Platinrhodium-element mit Hilfe eines Voltmeters von SIEMENS und HALSKE in üblicher Weise gemessen. Die so erhaltenen Temperaturangaben wurden dadurch korrigiert, daß der Siedepunkt des Wassers und die Schmelzpunkte von Blei und Gold mit Hilfe des Thermoelements bestimmt und mit den Angaben von HOLBORN und DAY<sup>1</sup> auf der Luftthermometerskala verglichen wurden. Es ergaben sich so die Werte, die in Tabelle 1 enthalten sind.

Tabelle 1.

Luftthermometer	Thermoelement	Differenz
100°	106°	+ 6
326.9	330	+ 3.1
1064	1059.5	— 4.5

Da der Schmelzpunkt des Thalliums sehr nahe an dem des Bleis, und die Temperatur der eutektischen Kristallisation nahe bei dem Siedepunkte des Wassers liegt, konnten die charakteristischen Punkte des Schmelzdiagramms direkt durch Subtraktion der unter „Differenz“ angegebenen Werte von den abgelesenen Zahlen hinreichend genau erhalten werden.

Das Schmelzen geschah in hessischen Tiegeln, die in einem Tonzylinder aufgehängt waren. Um die Abkühlungsgeschwindigkeit zu verringern, wurde der Tonzylinder, nachdem die Flamme entfernt war, oben und unten durch Asbestplatten verschlossen. Die Oxydation des Thalliums wurde durch eine Schicht von Holzkohlenpulver verhindert. Es wurde stets mit 30 g Substanz gearbeitet. Nachdem alles geschmolzen war, wurde die Temperatur noch um etwa 150° gesteigert. Der Gewichtsverlust der Reguli betrug stets weniger als 0.7 g. Dieser Verlust ist nur zu einem kleinen Teile auf Kosten des Abbrandes zu rechnen, da bis zum Zählwerden der Schmelze gerührt wurde, wodurch stets ein Teil des Metalls von dem eigentlichen Regulus abgetrennt wird und so für die Wägung verloren geht. Auch ohne Berücksichtigung dieses Umstandes ergab sich der Verlust nie größer als 3% des Thalliums. (Das Gold war von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M., das Thallium von C. A. F. KAHLBAUM, Berlin, bezogen. Die Analyse des letzteren ergab 99.91% TL.)

<sup>1</sup> *Drudes Ann.* 2 (1900), 535.

In der Tabelle 2 sind die Zusammensetzung der Legierungen in Gewichtsprozenten Gold, die korrigierten Temperaturen des Beginns der Kristallisation und der eutektischen Kristallisation eingetragen, ferner die Zeiten in Sekunden verzeichnet, während derer die eutektische Kristallisation andauerte.

Tabelle 2.

Gewichtsproz. Gold	Beginn der Kristallisation	Temperatur der eutekt. Kristallisat.	Dauer der eutekt. Kristall. in Sekund.
100	1064°		
80	835	131°	170
60	605	131	360
40	318	131	510
25	142	131	630
20	160	131	530
10	230	131	300
0	300		

Während die eutektischen Haltepunkte sehr ausgeprägt sind, lassen sich die Knicke in den Abkühlungskurven nicht sehr deutlich erkennen, so daß die Temperaturangaben für den Beginn der Kristallisation mit einem Fehler von 10° behaftet sein dürften. HEYCOCK und NEVILLE<sup>1</sup> haben den Schmelzpunkt des Thalliums zu 301.3° bestimmt. Für eine Lösung mit 6.4 Gewichtsprozent Gold finden sie den Gefrierpunkt 261.38°, während sich durch Interpolation aus meinen Messungen mit hinreichender Übereinstimmung hierfür der Wert 263 ergibt.

Figur 1 gibt die Schmelzkurve wieder, wie sie sich durch Verbindung der erhaltenen Knickpunkte der Abkühlungskurve ergibt. (Näheres über die bei 225° und 180° ausgezogenen Horizontalen siehe unten auf S. 37.)

Wie die Figur zeigt, wird sowohl der Schmelzpunkt des Goldes wie der des Thalliums durch Zusatz der anderen Substanz gleichmäßig erniedrigt. Die beiden Äste der Kurve schneiden sich bei etwa 27% Gold auf der eutektischen Horizontalen.

Dieser Befund wird gestützt durch die Betrachtung der Zeiten der eutektischen Kristallisation. Diese sind durch Senkrechte auf der eutektischen Horizontalen dargestellt, deren Länge proportional der Dauer der eutektischen Kristallisation ist. Durch die End-

<sup>1</sup> l. c.



punkte dieser Lote lassen sich 2 Kurven legen, die sich gleichfalls bei etwa 27 % Gold schneiden und die eutektische Horizontale angenähert bei 0 % bzw. 100 % Gold treffen. Existierte eine Verbindung zwischen den beiden Komponenten, so müßte die Schmelzkurve ein Maximum oder einen Knick aufweisen und vor allem dürfte sich nicht für alle Konzentrationen die gleiche Temperatur der eutektischen Kristallation ergeben, ferner müßten die Kurven,

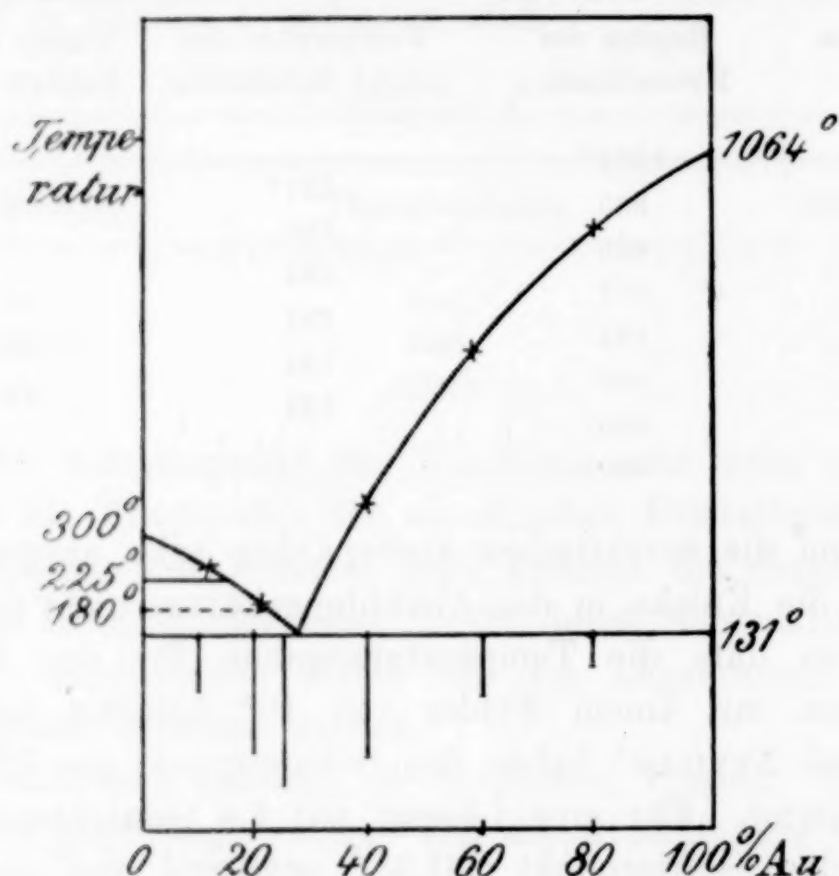


Fig. 1.

die durch die Endpunkte der Senkrechten auf der eutektischen Horizontalen gelegt werden können, die eutektische Horizontale bereits vor ihren Schnittpunkten mit den Ordinatenachsen treffen. Alle diese Anzeichen, die auf die Existenz einer Verbindung deuten, sind aus dem Diagramm nicht zu entnehmen; es muß also geschlossen werden, daß unter den Bedingungen der Versuche Gold und Thallium eine Verbindung nicht eingehen.

Dieser Befund wurde durch die Untersuchung der Schliffe im allgemeinen bestätigt, die Legierung von 25 % Goldgehalt zeigte jedoch eine interessante Abnormität, deren Erklärung ich weiter unten gebe.

Die Schliffflächen der Reguli haben eine gelbliche Farbe, die mit abnehmendem Goldgehalte mehr und mehr dem Grau sich nähert, sie ätzen sich bereits bei kurzem Stehen an der Luft, was

wohl auf die Bildung von Thalliumhydroxyd zurückzuführen ist; es läßt sich so unter dem Mikroskop sehr deutlich die Struktur der Kristallkonglomerate erkennen.

Schliffe, die von Legierungen mit 40 %, 60 % und 80 % Gold hergestellt sind, zeigen große, gelbe, primär ausgeschiedene Kristalle, die als Gold anzusprechen sind, umgeben von einem blaugrauen feinkörnigen eutektischen Gemisch, in dem bei einer 225fachen linearen Vergrößerung deutlich sehr kleine Goldkristalle zu unterscheiden sind. Die primär ausgeschiedenen Goldkristalle weisen nicht selten Einschlüsse auf und sind oft am Rande heller gefärbt als in ihrem zentralen Teile. Die Menge des Eutektikums nimmt in deutlich erkennbarer Weise mit abnehmendem Goldgehalt der Legierungen zu. Die graue Farbe des Eutektikums ist wohl durch Oxydation oder Hydroxydbildung des Thalliums zu erklären. Durch Kratzen läßt sich die dunkle Schicht entfernen, das eutektische Gemisch zeigt dann einen weiß-bläulichen Metallglanz.

Ein Schliff, der aus einer Legierung von 10 % Gold hergestellt wird, zeigt eine große, primär ausgeschiedene feinkörnige Masse, umgeben von einem Eutektikum aus grauen und gelben Kristallen. Das Eutektikum sieht gelber aus als bei den Schliffen von 40—80 % Goldgehalt und scheint mehr Gold zu enthalten, durch Kratzen nimmt es das gleiche Aussehen an wie das oben geschilderte, während das Gold hierbei seine Farbe nicht ändert. Der Unterschied im Aussehen der beiden Eutektika beruht vielleicht auf Kontrastwirkung, sofern die kleinen Goldkristalle neben den großen Goldkristallen verschwinden, gegenüber dem grauen Thallium aber stark zur Wirkung kommen.

Von der Legierung mit 20 % Goldgehalt wurden zwei Proben, die eine schnell, die andere langsam abgekühlt. Das Bild der langsam gekühlten gleicht im wesentlichen dem der 10 % igen Legierung; das primär ausgeschiedene Thallium ist jedoch in geringerer Menge vorhanden. Das Eutektikum zeigt an einigen Stellen die lamellenartige Struktur, die für die eutektische Abscheidung charakteristisch ist. Die Struktur des schnell abgekühlten Regulus war dagegen so feinkörnig, daß eine 225fache Vergrößerung die Kristallindividuen stellenweise kaum erkennen liefs.

Der Schliff von 25 % Goldgehalt hat folgendes abnorme Aussehen. In einer großen Masse des eutektischen Gemisches ist an einzelnen Stellen primär ausgeschiedenes Thallium, an anderen primär ausgeschiedenes Gold zu erkennen. An anderen Punkten

sieht man auch beide primär abgeschieden oder primär abgeschiedenes Gold von einer Thalliumkruste umgeben. Da die Gesamtkonzentration dieser Legierung sehr nahe der des eutektischen Gemisches liegt, lassen sich die beobachteten Erscheinungen auf folgende Weise erklären.

In Fig. 2 bedeutet  $a-b$  die eutektische Horizontale,  $c-o$  den Teil der Schmelzkurve, auf dem sich primär Thallium,  $d-o$  den Teil, auf dem sich primär Gold ausscheidet.

Kühlt man eine Schmelze von der Konzentration  $x\%$  ab, so wird, falls keine Unterkühlung eintritt, bei  $c$  die Abscheidung des Thalliums beginnen. Ist dagegen Unterkühlung vorhanden, so

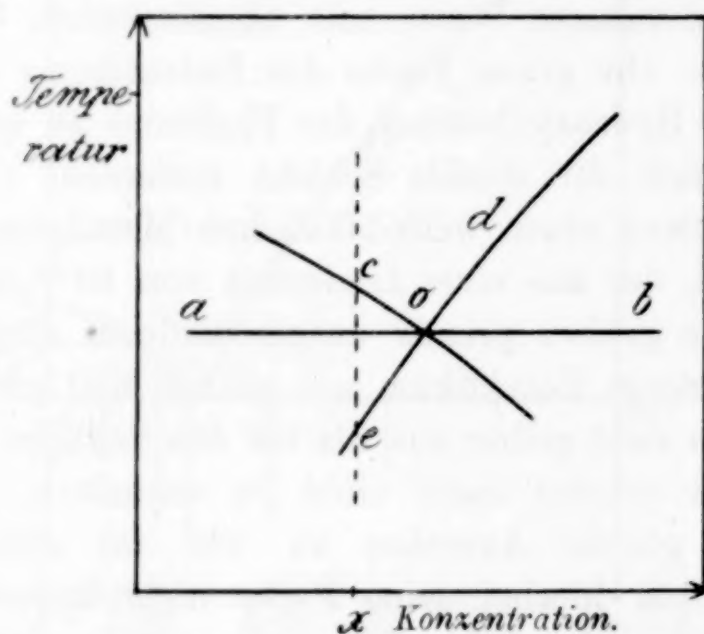


Fig. 2.

beginnt die Abscheidung von Thallium in einem der Punkte der Strecke  $c-e$ . Falls die Unterkühlung so groß ist, daß der Punkt  $e$  überschritten wird, so ist auch die Möglichkeit der primären Abscheidung von Gold gegeben. Es können sich dann sowohl Thallium wie Gold primär abscheiden, und es ist auch denkbar, daß durch die spontane Kristallisation des Goldes die Lösung so an Gold verarmt, daß eine Kruste reinen Thalliums sich um das abgeschiedene Gold lagern kann.

Eine Kristallart, die für die Existenz einer Verbindung gesprochen hätte, war auf den Schliffen nicht zu erkennen.

WERIGIN, LEWKOJEFF und TAMMANN<sup>1</sup> haben beobachtet, daß bei 180° Celsius und unter einem Druck von 500 Kilogramm pro Quadratzentimeter die Ausfließgeschwindigkeit des Thalliums sprung-

<sup>1</sup> *Drudes Ann.* 10 (1903), 647.



artig ansteigt, und hieraus geschlossen, daß unter diesen Versuchsbedingungen eine Umwandlung des Thalliums von einer Kristallart in eine andere vor sich gehe. Auf der Abkühlungskurve des reinen Thalliums habe ich bei  $225^{\circ}$  einen Umwandlungspunkt gefunden, der sich durch Konstantbleiben der Temperatur kundgab. Die Wärmetönung dieser Umwandlung ist sehr gering, sie beträgt, wie ich nach der Methode von HÜTTNER und TAMMANN<sup>1</sup> berechnet habe, etwa  $\frac{1}{6}$  der Schmelzwärme des Thalliums. Da der Haltepunkt auf der Abkühlungskurve erst bei Verwendung von 100 g Substanz hinreichend deutlich beobachtet werden konnte, so ist er auf den mit geringeren Stoffmengen aufgenommenen Abkühlungskurven der Legierungen nicht zu erkennen.

Es war interessant, zu untersuchen, ob der aus der Unstetigkeit der Ausflusgeschwindigkeit erschlossene Umwandlungspunkt mit dem durch den thermischen Effekt gekennzeichneten identisch ist. Wäre dieses der Fall, so müßte die Gleichung von CLAUSIUS-CLAPEYRON  $\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v \cdot T}{R_p}$  erfüllt sein, in der  $T$  die absolute Temperatur,  $p$  den Druck,  $v$  das Volumen und  $R_p$  die Umwandlungswärme bedeutet. Zählt man den Druck in Kilogrammen pro Quadratcentimeter, das Volumen nach Kubikcentimetern, so ist, um ein einheitliches Maßsystem zu erhalten, der Wert, der  $R_p$  in Kalorien gibt, mit 42.6 zu multiplizieren. Die Schmelzwärme des Thalliums ist noch nicht bestimmt, setzt man sie in erster Annäherung gleich der des Bleis, so würde die Umwandlungswärme des Thalliums etwa 1 cal. betragen. Da  $T = 498^{\circ}$  und  $\frac{dT}{dp} = 0.1$  ist, so berechnet sich die Volumänderung  $\Delta v$ , die ein Gramm Thallium am Umwandlungspunkt erfahren müßte, zu  $\Delta v = 0.0085$  ccm, — sie würde also, da das spezifische Gewicht des Thalliums gleich 11.86 ist, etwa 9% betragen müssen. Dieser abnorm hohe Wert macht die obige Annahme schon wenig wahrscheinlich; ein Dilatometerversuch ergab, daß eine Volumänderung über die Größe von 0.039% des Volums nicht stattfindet, es kann somit die Unstimmigkeit der beiden Umwandlungspunkte nicht aus der Verschiedenheit der Drucke erklärt werden. Findet die Unstetigkeit der Ausflusgeschwindigkeit in einer Kristallumwandlung ihre Erklärung, so muß diese Umwandlung, wie ferner aus meinen Versuchen hervorgeht,

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 43 (1905), 215.

sowohl mit sehr geringer Wärmetönung als auch unter verschwindender Volumänderung vor sich gehen.

Unter der Annahme, daß bei  $225^{\circ}$  und auch bei  $180^{\circ}$  ein Umwandlungspunkt des Thalliums liegt, sind in Figur 1 die Horizontalen durch die betreffenden Punkte gezogen. Es würde somit das Thallium in drei Kristallmodifikationen vorkommen können, von denen die erste oberhalb  $225^{\circ}$ , die zweite zwischen  $180^{\circ}$  und  $225^{\circ}$ , und die dritte unterhalb  $180^{\circ}$  beständig wäre. Die Knicke, die die Schmelzkurve aufweist, sind, wie oben ausgeführt ist, so klein, daß sie in der Figur nicht sichtbar sind.

Herrn Prof. TAMMANN, dem ich die Anregung zu dieser Arbeit und gütige Unterstützung bei ihrer Ausführung verdanke, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1905.

## Über Fluorhydrate einiger Anilide und substituierten Aniline.

Von

R. F. WEINLAND und H. LEWKOWITZ.

Die Fähigkeit des Fluorwasserstoffs, sich an Salze anzulagern, hat R. WEINLAND in Gemeinschaft mit J. ALFA, G. KAPPELLER und W. STILLE in einer Reihe von Fällen beobachtet.

Es seien von diesen Verbindungen erwähnt:

1. Monokaliumphosphat + Fluorwasserstoff,  $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K.HFl.}^1$
2. Trikaliumdisulfat + Fluorwasserstoff,  $(\text{SO}_4)_2\text{K}_3\text{H.2HFl.}^1$
3. Kaliumäthylsulfat + Fluorwasserstoff,  $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)\text{K.HFl.}^2$
4. Alkalisalze aromat. Sulfonsäuren + Fluorwasserstoff,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{K.2HFl.}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{SO}_3\text{K(1.4).HFl.}^2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)(\text{OH})\text{SO}_3\text{K.2HFl.}^3$  (thymolsulfonsaures Kalium).
5. Monokalium(ammonium-, rubidium-)oxalat und Monoammoniumtartrat + Fluorwasserstoff,  $\text{C}_2\text{O}_4\text{KH.HFl.}$ ;  $\text{C}_4\text{O}_6\text{H}_5(\text{NH}_4).\text{HFl.}^3$

Diese Körper kristallisieren aus den Lösungen des betr. Salzes in 40 %iger bzw. 70 %iger wässriger Flusssäure aus. Der Fluorwasserstoff lagert sich, wie ersichtlich, sowohl an saure Salze (z. B. primäres Kaliumphosphat), als an neutrale (z. B. benzolsulfonsaures Kalium) an und zwar in Mengen von 1 oder 2 Molekülen. Er ist meist nur lose gebunden; die Verbindungen verlieren ihn beim Liegen an der Luft oder über Schwefelsäure mehr oder weniger rasch, sie „verwittern“; Wasser zersetzt sie sofort.

<sup>1</sup> WEINLAND und ALFA, *Z. anorg. Chem.* **21** (1899), 43.

<sup>2</sup> WEINLAND und KAPPELLER, *Ann. Chem.* **315** (1901), 357.

<sup>3</sup> WEINLAND und STILLE, *Ann. Chem.* **328** (1903), 149.

<sup>4</sup> Die fluorierten Ammoniumsalze der Benzol-, Phenol- und Salizylsulfonsäure sind luftbeständig (*Ann. Chem.* **328**, 145).



Bisher waren somit Verbindungen des Fluorwasserstoffs mit neutralen und sauren Salzen beobachtet werden. Wir haben nun untersucht, ob er sich mit so schwach basischen Körpern wie den Aniliden zu vereinigen vermag. Von diesen kennt man bis jetzt Salze mit den starken Säuren Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff und vom Acetanilid ein Pikrat. Der Fluorwasserstoff ist aber eine wesentlich schwächere Säure als die anderen Halogenwasserstoffsäuren, und es konnte daher fraglich sein, ob er mit den sehr schwach basischen Aniliden Salze zu bilden vermag.

Es zeigte sich aber, daß dies in ausgezeichneter Weise der Fall ist, wir erhielten die folgenden, teilweise sehr sauren Fluorhydrate:

1. Acetanilid + 1HFl.
2. p-Acettoluid + 1HFl.
3. Benzanilid + 1HFl.
4. p-Oxyacetanilid + 3HFl.2H<sub>2</sub>O.
5. p-Methoxyacetanilid + 1HFl.
6. a) p-Äthoxyacetanilid + 3HFl.2H<sub>2</sub>O.  
b) p-Äthoxyacetanilid + 1HFl.1H<sub>2</sub>O.
7. p-Bromacetanilid + 1HFl.1H<sub>2</sub>O.

Mehrere von diesen Verbindungen kristallisieren sehr gut; Herr Privatdozent Dr. SOMMERFELDT hatte die Liebenswürdigkeit, einige davon zu messen, wofür wir ihm bestens danken.

In wässriger Flusssäure lösen sich nur wenige Anilide leicht (Acetanilid, p-Acettoluid und Benzanilid), die anderen sind darin schwerlöslich; aus einer solchen Lösung erhält man lediglich Verbindungen mit 1 Molekül Fluorwasserstoff, auch wenn die Flusssäure hochprozentig (ca. 70 %ig) ist. Dagegen kristallisieren aus alkoholischer Flusssäure<sup>1</sup> einige substituierte Anilide mit 3 Mol. Fluorwasserstoff. Einzelne Fluorhydrate enthalten außerdem Kristallwasser.

Ist der paraständige Substituent im Anilid eine Hydroxyl- oder eine Aethoxylgruppe, so erhält man bei Überschufs von Flusssäure Trifluorhydrate, ist er eine Methyl- oder eine Methoxylgruppe oder Brom, so bilden sich auch bei überschüssiger Flusssäure lediglich Monofluorhydrate. Ist der Substituent dagegen eine Karboxyl- oder Nitrogruppe, so entsteht kein Fluorid mehr.

<sup>1</sup> Von W. C. Heraeus in Hanau zu beziehen.

Es sei hier bemerkt, daß die Salze der Anilide mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff auf 1 Mol. Anilid  $\frac{1}{2}$  bzw. 1 Mol. Halogenwasserstoff enthalten.<sup>1</sup>

Die Anilidfluorhydrate verlieren in trockener und gewöhnlicher Atmosphäre den Fluorwasserstoff mehr oder weniger rasch. Beim Lösen in Alkohol oder Wasser werden sie völlig zersetzt und man erhält die reinen Anilide zurück.

Wir haben sodann die Fluorwasserstoffverbindungen einiger der den angeführten Aniliden zugrunde liegenden Aniline untersucht und hierbei gefunden, daß sie 1, 2 und 3 Mol. HFl enthalten:

1. a) Anilinmonofluorhydrat,  $C_6H_5NH_2 \cdot HFl \cdot 1.5 H_2O$ .  
 b) Anilindifluorhydrat,  $C_6H_5NH_2 \cdot 2 HFl$ .  
 c) Anilintrifluorhydrat,  $C_6H_5NH_2 \cdot 3 HFl \cdot \frac{1}{2} H_2O$ .
2. p-Amidophenoltrifluorhydrat,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot 3 HFl \cdot 1.5 H_2O$ .
3. p-Amidophenetoldifluorhydrat,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot 2 HFl$ .
4. p-Amidobenzoesäuredifluorhydrat,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH_2 \\ \diagup \\ COOH \end{smallmatrix} \cdot 2 HFl$ .
5. p-Bromanilintrifluorhydrat,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} Br \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot 3 HFl \cdot H_2O$ .
6. o-, m- und p-Nitroanilintrifluorhydrat,  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NO_2 \\ \diagup \\ NH_2 \end{smallmatrix} \cdot 3 HFl \cdot H_2O$ .

Einige dieser Fluorhydrate sind ausgezeichnet kristallisiert.

Die Neigung der schwachen Flusssäure mit den schwach basischen Aniliden und Anilinen saure Salze zu bilden, ist bemerkenswert. Die bis jetzt bekannten sauren Fluoride sind einmal diejenigen der Form  $KFl \cdot HFl$  von den Alkalimetallen, dem Ammonium, dem Calcium und Diazonium,<sup>2</sup> und sodann die noch saureren:  $KFl \cdot 2 HFl$  resp.  $3 HFl$ , von MOISSAN<sup>3</sup> mittels wasserfreien Fluorwasserstoffs dargestellt,  $AgFl \cdot 3 HFl$  von GUNTZ<sup>4</sup> erhalten,  $HgFl \cdot 2 HFl \cdot 2 H_2O$ ;  $CuFl_2 \cdot 5 HFl \cdot 5 H_2O$ ;  $(Co.Ni)Fl_2 \cdot 5 HFl \cdot 6 H_2O$  von E. BÖHM<sup>5</sup> ganz neuerdings beschrieben.

<sup>1</sup> H. L. WHEELER, *Am. Chem. Journ.* **18** (1896), 86; **19** (1897), 678; siehe auch A. WERNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 150.

<sup>2</sup> HANTZSCH und VOCK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2059.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **106** (1888), 547.

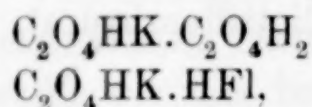
<sup>4</sup> *Bull. Soc. Chim.* [3] **13** (1895), 114.

<sup>5</sup> *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 326.



Die in der Einleitung erwähnten Verbindungen des HFl mit primärem Kaliumphosphat, primärem Kaliumoxalat usw. waren früher den Kristallwasserverbindungen an die Seite gestellt worden; bei einigen von ihnen, z. B. dem primären Kaliumoxalat, welches mit 1 Mol. Kristallwasser kristallisiert, war der Fluorwasserstoff an die Stelle von Kristallwasser getreten. Wir waren anfangs geneigt, auch die Anilidfluorhydrate als Kristallwasserverbindungen anzusehen; indessen erscheint es uns im Hinblick darauf, daß der Fluorwasserstoff eine Säure ist, und daß namentlich Anilide, deren basischer Charakter durch negative Substituenten, wie COOH, NO<sub>2</sub> abgeschwächt ist, keine Fluorwasserstoffverbindungen geben, doch richtiger, die Anilidfluorhydrate als Salze aufzufassen und diejenigen von ihnen, die 3 Moleküle Fluorwasserstoff enthalten, in Parallele zu stellen mit den sauren Formiaten,<sup>1</sup> Acetaten,<sup>2</sup> dem Kaliumtetraoxalat, den Di- und Trinitraten,<sup>3</sup> dem sauren Sulfat von der Formel SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.SO<sub>4</sub>HK<sup>4</sup> und den oben genannten sauren Fluoriden.

Und ebenso möchten wir nunmehr die Verbindungen des Fluorwasserstoffs mit neutralen und sauren Salzen (siehe oben in der Einleitung) als übersaure Salze ansehen, die zwei Säuren im Molekül enthalten, von denen die eine Flusssäure ist, sei es, daß übersaure Salze der betreffenden Säure existieren, von der dann ein Teil durch Fluorwasserstoff ersetzt wird, z. B. beim Kaliumtetraoxalat:



sei es, daß der Hinzutritt von Fluorwasserstoff zu neutralen oder in normaler Weise sauren Salzen zur Bildung übersaurer Salze den Anlaß gibt, z. B. bei den Fluorwasserstoffverbindungen vom benzolsulfonsauren Kalium und Monokaliumphosphat, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>K.2HFl; PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>K.HFl.

Diese Fluorwasserstoffverbindungen erscheinen so als die einfachsten Vertreter der komplexen Säuren vom Typus der Phosphor-(Arsen-)molybdänsäure; von diesen sei das niedrigste Glied, die von FRIEDHEIM<sup>5</sup> dargestellte Kaliumverbindung: MoO<sub>4</sub>HK.AsO<sub>4</sub>H<sub>3</sub>.<sup>1</sup>/<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O

<sup>1</sup> GROSCHUFF, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 1783 u. 4350.

<sup>2</sup> LESCOEUR, *Ann. Chim. Phys.* [6] **28** (1893), 241.

<sup>3</sup> DITTE, *Ann. Chim. Phys.* [5] **18** (1879), 320; WELLS u. METZGER, *Am. Chem. Journ.* **26** (1901), 271; GROSCHUFF, *Z. anorg. Chem.* **40** (1904), 1.

<sup>4</sup> C. SCHULTZ, *GMELIN-KRAUT*, 6. Aufl., II, 1, S. 49.

<sup>5</sup> *Z. anorg. Chem.* **2** (1892), 337 unten.



erwähnt. Diesem entspricht z. B. etwa das Sulfat-Fluorid  $(\text{SO}_4)_2\text{K}_3\text{H} \cdot 2\text{HFl}$ .

Diese Auffassung der Fluorwasserstoffverbindungen wird der sauren Natur des Fluorwasserstoffs gerecht, während der Vergleich mit den Kristallwasserverbindungen diese nicht berücksichtigt.

Dafür, daß bei der Anlagerung des Fluorwasserstoffs seine Säurenatur in Betracht kommt, sprechen auch unsere vergeblichen Versuche, an Chloral Fluorwasserstoff anzulagern.

Auch beobachteten wir bis jetzt nicht die Anlagerung von Fluorwasserstoff an eine Säure; immer waren es Salze, wenn auch saure.

Würde der Fluorwasserstoff aber lediglich wie Wasser fungieren, so wäre zu erwarten, daß er sich auch mit Säuren verbindet.

## Experimenteller Teil.

### I. Fluorhydrate von Aniliden.

#### 1. Acetanilidmonofluorhydrat.

Zur Darstellung löst man Acetanilid in Flusssäure unter mäßigem Erwärmen. Beim Erkalten kristallisiert aus 40 % - oder 70 % iger wässriger und aus 33 % iger alkoholischer Fluorwasserstoffsäure das Monofluorhydrat in farblosen Tafeln von rhombischem Umriss aus, die sich beim Liegen an der Luft rasch trüben. Der Fluorwasserstoff läßt sich mit Kalilauge titrieren (Indikator: Phenolphthalein), wobei man schliesslich mäßig erwärmt.

#### Analyse.

- I. Aus 40 % iger wässriger Fluorwasserstoffsäure:  
 0.1460 g Substanz verbrauchten 9.5 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 13.05 % HFl.  
 0.1615 g „ „ 10.6 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 13.17 % HFl.
- II. Aus 70 % iger wässriger Fluorwasserstoffsäure:  
 0.2025 g Substanz verbrauchten 13.4 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 13.27 % HFl.
- III. Aus alkoholischer 33 % iger Fluorwasserstoffsäure:  
 0.2271 g Substanz verbr. 14.8 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 13.07 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3 \cdot \text{HFl}$ :	I	II	III
12.93 % HFl	13.05	13.27	13.07 %
	13.17		

## 2. p-Acettoluidmonofluorhydrat.

Man erhält aus einer Lösung von p-Acettoluid in wässriger oder alkoholischer Fluorwasserstoffsäure das Monofluorhydrat in farblosen, ziemlich beständigen Nadeln.

### Analyse.

- I. Aus wässriger 40 %iger Fluorwasserstoffsäure:  
0.2545 g Substanz verbr. 15.1 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 11.90 % HFl.  
II. Aus alkoholischer 33 %iger Fluorwasserstoffsäure:  
0.2124 g Substanz verbr. 12.55 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 11.85 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3\cdot\text{HFl}$ :	I	II
11.86 % HFl	11.90	11.85 %

## 3. Benzanilidmonofluorhydrat.

Das Benzanilidmonofluorhydrat kristallisiert aus einer Lösung von Benzanilid in 40 %iger wässriger Fluorwasserstoffsäure in farblosen, ziemlich beständigen Nadeln aus.

### Analyse.

- I. 0.1330 g Substanz verbr. 6 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 9.05 % HFl.  
II. 0.1280 g „ „ 6 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 9.40 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5\cdot\text{HFl}$ :	I	II
9.24 % HFl	9.05	9.40 %

## 4. p-Oxyacetanilidtrifluorhydrat, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NHCOCH}_3\cdot 3\text{HFl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

p-Oxyacetanilidtrifluorhydrat erhält man aus Lösungen des Anilides in 33 %iger alkoholischer Flußsäure. Herr Privatdozent Dr. SOMMERFELDT war so gütig, die Kristalle zu messen und uns darüber folgendes zu berichten:

„Die rhombisch hemimorphen Kristalle besitzen zweierlei Habitus: Entweder sind dieselben gestreckt nach dem Prisma  $\{110\}$ , welches alsdann am oberen und unteren Ende von inkongruenten Hemipyramiden begrenzt ist, oder aber es herrscht eine dieser Hemipyramiden — als  $\{111\}$  bezeichnet — nebst der korrelierten Form  $\{1\bar{1}\bar{1}\}$  vor; im letzteren Falle ist die Hemimorphie nur an den untergeordneten Flächen, die bei einer ausführlichen Beschreibung in der Zeitschrift für Kristallographie Erwähnung finden werden, nachweisbar; bei dem prismatischen Typus hingegen fällt die Abweichung von der Holoedrie so gleich auf.

Die Winkel, die die am größten ausgebildeten Formen miteinander bilden, sind die folgenden:

Gefunden:	Berechnet:
$110:1\bar{1}0 = 100^{\circ} 41'$	
$001:111 = 57^{\circ} 13'$	
$001:1\bar{1}0 = 9^{\circ} 2'$	$8^{\circ} 49' "$

#### Analyse.

Der Fluorwasserstoffgehalt dieses Fluorids kann nicht durch Titration ermittelt werden. Die Bestimmung des Fluorwasserstoffs als Calciumfluorid nach H. Rose<sup>1</sup> stößt in der üblichen Ausführung auf Schwierigkeiten wegen der Gegenwart der organischen Substanz; man muß daher folgendermaßen verfahren: Das Fluorhydrat wird in verdünnter Kalilauge aufgenommen und die Lösung annähernd mit Essigsäure neutralisiert: Sodann wird etwas Alkohol hinzugefügt, um das p-Oxyacetanilid in Lösung zu halten. Jetzt wird etwas mehr als die berechnete Menge Calciumchlorid und wenig Soda hinzugefügt. Der Niederschlag wird gewaschen, getrocknet, geglüht, und das Calciumoxyd mit Essigsäure entfernt. Das Calciumfluorid wird nun mit heißem Wasser gründlich gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Zur Kontrolle wird es in Sulfat verwandelt.

- I. 0.3020 g Substanz gaben 0.1358 g  $\text{CaF}_2 = 0.2364 \text{ g CaSO}_4 = 23.1\%$  HFl.
- II. 0.1784 g Substanz gaben 0.2572 g  $\text{CO}_2 = 39.32\%$  C.  
0.1784 g Substanz gaben 0.1053 g  $\text{H}_2\text{O} = 6.60\%$  H.
- III. 0.2296 g Substanz gaben 0.3322 g  $\text{CO}_2 = 39.46\%$  C.  
0.2296 g Substanz gaben 0.1332 g  $\text{H}_2\text{O} = 6.49\%$  H.
- IV. 0.2878 g Substanz gaben 13.8 ccm N (729 mm,  $16.3^{\circ}$ ) =  $5.43\%$  N.
- V. 0.3278 g Substanz gaben 16.0 ccm N (723 mm,  $16.0^{\circ}$ ) =  $5.48\%$  N.

Berechnet für	Gefunden:				
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NHCOCH}_3 \cdot 3\text{HFl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :	I	II	III	IV	V
24.33 % HFl	23.1				
38.82 % C		39.32	39.46		
6.52 % H		6.60	6.49		
5.68 % N				5.43	5.48 %

#### 5. p-Methoxyacetanilidmonofluorhydrat.

Dieses Fluorhydrat scheidet sich aus einer Lösung des Anilids in 33 % iger alkoholischer Flusssäure in gut ausgebildeten vier- und sechsseitigen Tafeln aus, die an der Oberfläche bald verwittern.

#### Analyse.

- I. 0.2703 g Substanz verbrauchten 14.5 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH =  $10.76\%$  HFl.
- II. 0.1348 g Substanz verbrauchten 7.7 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH =  $11.5\%$  HFl.

<sup>1</sup> FRESSENIUS, Quant. Analyse, 6. Aufl., I, S. 429.



Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_4(OCH_3)NHCOCH_3 \cdot 1 HFl$ :	I	II
10.83 % HFl	10.76	11.5 %

### 6. p-Äthoxyacetanilidfluorhydrate.

a) Trifluorhydrat,  $C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_3 \cdot 3 HFl \cdot 2 H_2O$ .

Aus einer Lösung von wenig p-Äthoxyacetanilid (Phenacetin)<sup>1</sup> in 33 % iger alkoholischer Fluorwasserstoffsäure erhält man das Trifluorhydrat in sehr guter Ausbeute und schön kristallisiert. Über seine Kristallform berichtet uns Herr Privatdozent Dr. SOMMERFELDT:

„Die triklin holoeidrischen Kristalle sind tafelig nach der zur Basis gewählten Fläche ausgebildet und weisen — abgesehen von einigen sehr untergeordneten Flächen, welche bei einer ausführlicheren Beschreibung der Kristallform in der Zeitschrift für Kristallographie Erwähnung finden werden — vier Flächenpaare auf, deren Kombination ungefähr derjenigen eines rhombischen Prismas mit Basis und Makropinakoid ähnlich sieht.

Aus diesem Grunde mögen diese vier Flächenpaare die Symbole  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ ,  $\{1\bar{1}0\}$ ,  $\{001\}$  erhalten.

Die Winkel zwischen denselben haben folgende Werte:

Gefunden:
$001 : 100 = 84^\circ 50'$
$001 : 110 = 88^\circ 18'$
$001 : 1\bar{1}0 = 82^\circ 2'$
$100 : 110 = 24^\circ 8'$
$100 : 1\bar{1}0 = 31^\circ 30' "$

Das Salz verwittert oberflächlich ziemlich rasch; Wasser zersetzt es sofort. Beim Umkristallisieren aus Alkohol erhält man Phenacetin.

#### Analyse.

- I. 0.3360 g Substanz verbr. 37.05 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 22.10 % HFl.<sup>2</sup>
- II. 0.1836 g Substanz verbr. 20.35 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 22.23 % HFl.  
0.2258 g Substanz gaben 10.9 ccm N (732 mm, 19°) = 5.4 % N.
- III. 0.2006 g Substanz verbr. 21.95 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 21.95 % HFl.  
0.2607 g Substanz lieferten 0.4130 g  $CO_2$  = 43.21 % C.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_3 \cdot 3 HFl \cdot 2 H_2O$ :	I	II	III
21.86 % HFl	22.1	22.23	21.95 %
5.1 % N	—	5.4	
43.58 % C	—	—	43.21

<sup>1</sup> Die chemische Fabrik J. D. Riedel in Berlin stellte uns Phenacetin, p-Amidophenol, p-Amidophenetol und p-Methoxyacetanilid in liebenswürdigster Weise zur Verfügung, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren besten Dank ausdrücken.

<sup>2</sup> Gegen das Ende der Titration muß man etwas erwärmen.

b) Monofluorhydrat,  $C_6H_4(OC_2H_5)NHCOCH_3 \cdot 1 HFl \cdot 1 H_2O$ .

Aus einer Lösung von Phenacetin in etwa 40 % iger wässriger erwärmter Flusssäure scheidet sich beim Erkalten das Monofluorhydrat in farblosen, asbestartig glänzenden Nadeln aus, die sehr rasch verwittern.

Analyse.

- I. 0.2014 g Substanz verbr. 9.6 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 9.6 % HFl.  
 0.2350 g Substanz gaben 0.4812 g  $CO_2$  = 55.85 % C.  
 0.2350 g Substanz gaben 0.148 g  $H_2O$  = 7.04 % H.  
 II. 0.2734 g Substanz verbr. 13.6 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 10.0 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_4 \cdot OC_2H_5 \cdot 1 HFl \cdot 1 H_2O$ $NHCOCH_3$	I	II
9.23 % HFl	9.6	10.0 %
55.25 % C	55.85	
7.42 % H	7.04	

7. p-Bromacetanilidmonofluorhydrat.

p-Bromacetanilidmonofluorhydrat kristallisiert aus einer Lösung des Anilids in 33 % iger alkoholischer Flusssäure in farblosen Tafeln, die an der Oberfläche sich rasch trüben.

Analyse.

- 0.175 g Substanz verbr. 6.8 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 7.81 % HFl.  
 0.176 g Substanz verbr. 6.9 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 7.88 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_4(Br)NHCOCH_3 \cdot 1 HFl \cdot 1 H_2O$	I	II
7.96 % HFl	7.81	7.88 %

II. Fluorhydrate von Anilinen.

1. Anilinfluorhydrate.

BEAMER und CLARKE<sup>1</sup> beschreiben ein Anilinfluorhydrat, aber ohne genauere Angabe der Darstellung und ohne Angabe der Analyse. WALLACH<sup>2</sup> erwähnt ein ausgezeichnet kristallisiertes Fluorhydrat, jedoch ohne Angabe der Zusammensetzung.

Wir fanden, daß man aus Lösungen von Anilin in überschüssiger, wässriger oder alkoholischer Flusssäure ein Tri-

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 12 (1879), 1067.

<sup>2</sup> Ann. Chem. 235 (1886), 260.

fluorhydrat erhält. Außerdem existieren aber noch ein Difluorhydrat und ein Monofluorhydrat, welche sich aus Lösungen ausscheiden, die Anilin und Fluorwasserstoff in für diese Salze berechneten Mengen enthalten.

a) Trifluorhydrat,  $C_6H_5NH_2 \cdot 3HFl \cdot \frac{1}{2}H_2O$ .

Aus einer Lösung von Anilin in überschüssiger wässriger Flufssäure (1 Mol. Anilin und 4—6 Mol. HFl; z. B. 9.3 g Anilin und 30 g 40 % ige Säure) erhält man das Trifluorhydrat in sehr dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen. Aus überschüssiger alkoholischer Flufssäure scheidet sich das Salz je nach der Temperatur in Blättchen oder Nadeln aus. Hat man in viel überschüssiger Säure in der Wärme gelöst, so daß nicht schon während des Erhaltens Kristallisation eintritt (1.0 g Anilin in 20.0 g 40 % iger Säure), so kristallisieren über Schwefelsäure lange, glänzende Nadeln des Trifluorhydrats aus. Löst man dagegen in einem geringeren Überschuß von Säure (2.0 g Anilin auf 20.0 g Säure) in der Wärme, so scheidet sich das Trifluorhydrat während des Erhaltens in Blättchen aus. Bleiben diese bei 5—10° in der Mutterlauge, so verwandeln sie sich in Nadeln.

Das Salz ist in trockener und gewöhnlicher Luft beständig.

Analyse.

I. Blättchen aus wässrigen Flufssäure. II. Blättchen aus alkoholischer Säure. III. Nadeln aus alkoholischer Säure.

- I. 0.1634 g Substanz verbr. 29.85 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 36.6 % HFl.<sup>1</sup>  
 0.1589 g Substanz verbr. 28.9 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 36.5 % HFl.  
 II. 0.2427 g Substanz verbr. 44.25 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 36.6 % HFl.  
 III. 0.1300 g Substanz verbr. 23.85 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 36.8 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_6H_5NH_2 \cdot 3HFl \cdot \frac{1}{2}H_2O$ :	I	II	III
37.08 % HFl	36.6	36.5	36.6
			36.8 %

b) Difluorhydrat,  $C_6H_5NH_2 \cdot 2HFl$ .

Man löst Anilin (1 Mol.) in wässriger Flufssäure (2 Mol. HFl), z. B. 9.3 g Anilin in 10 g 40 % iger Säure; die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei. Sobald sie erkaltet ist, beginnt die Kristallisation.

Das Salz bildet zentimeterlange, flache, gerade abgeschnittene Tafeln. Es ist luftbeständig. Man kann es aus Wasser oder Alkohol umkristallisieren.

<sup>1</sup> Bei diesen Titrationen muß man etwas erwärmen.



Analyse.

- I. 0.6867 g Substanz lieferten 0.4016 g  $\text{CaF}_2 = 30.0\%$  HFl.  
 0.1563 g Substanz lieferten 14.5 ccm N (727 mm, 16°) = 10.5% N.  
 II. 0.3354 g Substanz verbr. 50.2 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 30.0% HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot 2\text{HFl}$ :	I	II
30.12% HFl	30.0	30.0%
10.54% N	10.5	—

c) Monofluorhydrat,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HFl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ .

Zur Darstellung des Monofluorhydrats geht man am besten von dem leicht zugänglichen Difluorhydrat aus. Man löst dieses in wenig Wasser und fügt die berechnete Menge Anilin hinzu. Es bildet farblose, lange, luftbeständige Nadeln.

Analyse.

- 0.1557 g Substanz verbr. 11.05 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 14.2% HFl.  
 0.1137 g Substanz verbr. 7.95 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 14.0% HFl.  
 0.1480 g Substanz verbr. 10.35 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 14.0% HFl.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HFl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:		
14.31% HFl	14.2	14.0	14.0%

2. p-Amidophenoltrifluorhydrat.

p-Amidophenol löst sich nur schwer in alkoholischer Flusssäure. Zur Darstellung des Fluorhydrats löst man es unter schwachem Erwärmen in einer reichlichen Menge dieser Säure. Beim Erkalten erhält man das fluorierte Salz in gut begrenzten Prismen, die durchaus beständig sind.

Analyse.

Die Bestimmung des Fluorwasserstoffs muß bei diesem Salz, wie bei dem entsprechenden Anilid (S. 45) beschrieben wurde, unter Zusatz von Alkohol gemacht werden.

- I. 0.3622 g Substanz gaben 0.218 g  $\text{CaF}_2 = 30.87\%$  HFl.  
 II. 0.1816 g Substanz gaben 0.2459 g  $\text{CO}_2 = 36.92\%$  C.  
 0.1816 g Substanz gaben 0.1044 g  $\text{H}_2\text{O} = 6.43\%$  H.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NH}_2 \cdot 3\text{HFl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ :	I	II
30.66% HFl	30.87	
36.68% C		36.92%
6.67% H		6.43

### 3. p-Amidophenetoldifluorhydrat.

Man löst p-Amidophenetol in 30 % iger wässriger Flufssäure und kristallisiert das erhaltene Salz aus Wasser um. Das Difluorhydrat bildet nahezu farblose Blättchen, die beständig sind.

#### Analyse.

- I. 0.346 g Substanz gaben 0.149 g  $\text{CaF}_2 = 22.1\%$  HFl.  
 II. 0.4540 g Substanz gaben 0.1994 g  $\text{CaF}_2 = 22.5\%$  HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NH}_2 \cdot 2\text{HFl}$ :	I	II
22.64 % HFl	22.1	22.5 %

### 4. p-Amidobenzoessäuredifluorhydrat.

Löst man p-Amidobenzoessäure in ca. 30 % iger wässriger Flufssäure, so erhält man das Difluorhydrat in farblosen, beständigen Nadeln.

#### Analyse.

0.1926 g Substanz gaben 0.082 g $\text{CaF}_2 = 21.8\%$ HFl.	
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\text{NH}_2 \cdot 2\text{HFl}$ :	Gefunden:
22.64 % HFl	21.8 %

### 5. p-Bromanilintrifluorhydrat.

Das p-Bromanilintrifluorhydrat kristallisiert aus einer Lösung von p-Bromanilin in wässriger ca. 30 % iger Flufssäure in farblosen, asbestartigen Nadeln, die sich rasch trüben.

#### Analyse.

0.130 g Substanz verbr. 15.65 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 24.1 % HFl.	
0.0396 g Substanz verbr. 4.8 ccm $\frac{1}{10}$ n. KOH = 24.3 % HFl.	
Ber. für $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Br})\text{NH}_2 \cdot 3\text{HFl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ :	Gefunden:
24.05 % HFl	24.1    24.3 %

### 6. Nitroanilinfluorhydrate.

o-, m- und p-Nitroanilin liefern mit überschüssiger wässriger oder alkoholischer Flufssäure Trifluorhydrate.

#### a) o-Nitroanilintrifluorhydrat.

Aus wässriger Flufssäure gelbe, sechs- und achtseitige dicke Platten, aus alkoholischer hellgelbe dünne Nadeln.

### Analyse.

I. Aus wässriger Flufssäure. II. Aus alkoholischer Säure.

- I. 0.1260 g Substanz verbr. 17.2 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 27.4 % HFl.  
 0.1856 g Substanz lieferten 21.0 ccm N (737 mm, 17°) = 12.8 % N.  
 II. 0.1192 g Substanz verbr. 16.5 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 27.8 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_4(NO_2)NH_2 \cdot 3HFl \cdot H_2O$ :	I	II
27.82 % HFl	27.4	27.8 %
12.98 % N	12.8	—

### b) m-Nitroanilintrifluorhydrat.

Aus wässriger oder alkoholischer Flufssäure weißse Blättchen.  
 In alkoholischer Flufssäure ist m-Nitroanilin ziemlich schwer löslich,  
 leichter in wässriger.

### Analyse.

I. Aus wässriger Säure. II. Aus alkoholischer Säure.

- I. 0.1084 g Substanz verbr. 15.15 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 28.0 % HFl.  
 II. 0.1030 g Substanz verbr. 14.3 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 27.8 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_4(NO_2)NH_2 \cdot 3HFl \cdot H_2O$ :	I	II
27.82 % HFl	28.0	27.8 %

### c) p-Nitroanilintrifluorhydrat.

Aus wässriger Flufssäure farblose, lange Platten, welche an  
 der Luft rasch gelb werden. Aus alkoholischer Flufssäure, in  
 welcher p-Nitroanilin schwer löslich ist, farblose Blättchen.

### Analyse.

I. Aus wässriger Säure. II. Aus alkoholischer Säure.

- I. 0.1027 g Substanz verbr. 14.4 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 28.1 % HFl.  
 II. 0.1211 g Substanz verbr. 16.8 ccm  $\frac{1}{10}$  n. KOH = 27.8 % HFl.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_6H_4(NO_2)NH_2 \cdot 3HFl \cdot H_2O$ :	I	II
27.82 % HFl	28.1	27.8 %

*Tübingen, Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. März 1905.



## Kupfer, Zinn und Sauerstoff.<sup>1</sup>

Von

E. HEYN und O. BAUER.

Mit 5 Figuren im Text und 1 Tafel.

In einer früheren Veröffentlichung<sup>2</sup> wurde über die Ergebnisse von Versuchen zur Feststellung der Beziehungen zwischen Kupfer und Sauerstoff berichtet. Diese Versuche leiteten zu einer größeren Versuchsreihe über, die die Veränderungen in diesen Beziehungen bei Hinzutritt dritter Körper aufzuklären bezweckt. Die Ergebnisse eines Gliedes dieser Versuchsreihe sind im folgenden mitgeteilt. Sie beziehen sich auf die Einwirkung von Sauerstoff auf Kupfer-Zinnlegierungen. Ausgeschieden von der Betrachtung sind diejenigen Erscheinungen, die sich durch oberflächliche Oxydation dieser Legierungen bei niederen oder höheren Wärmegraden vollziehen. Die Untersuchungen erstrecken sich nur auf die Einwirkung von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Körpern auf geschmolzene Kupfer-Zinnlegierungen und auf die sich daran anschließenden Vorgänge während und nach der Erstarrung. Sie berühren somit die technisch wichtige Frage nach der Veränderlichkeit der Bronzen infolge einmaligen oder wiederholten Umschmelzens bei Luftzutritt.

Bekannt ist die Tatsache, daß hierdurch die Bronzen immer dickflüssiger werden. In der Literatur ist dies durch Aufnahme von Sauerstoff durch die flüssige Legierung erklärt.<sup>3</sup> Des weiteren sind in der Literatur verschiedentlich Bemerkungen verstreut über Kristallbildungen in Hohlräumen von Bronzen, die sich im wesentlichen als Zinnsäure darstellten.<sup>4</sup> Eine planmäßige Untersuchung

<sup>1</sup> Abdruck aus den Mitteilungen aus dem Königl. Materialprüfungsamt Groß-Lichterfelde-West. 1904, S. 137.

<sup>2</sup> E. HEYN, Kupfer und Sauerstoff. „Mitteilungen“ 1900, S. 315.

<sup>3</sup> A. LEDEBUR, Die Metallverarbeitung auf chemisch-physikalischem Wege. Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn 1882, S. 119. Lehrbuch der mechanisch-metallurgischen Technologie 1897, S. 69. Über den Sauerstoffgehalt einiger Metalle und Legierungen. *Glaser's Ann.* 18 (1886), 115.

<sup>4</sup> DAMMER, *Anorgan. Chemie* II, 1, S. 645, 1894.

der Vorgänge ist aber unseres Wissens bisher nicht veröffentlicht worden.

Wegen der großen Verwandtschaft des Sauerstoffs zu Kupfer und Zinn ist von vornherein zu erwarten, daß der Sauerstoff nicht in freier Form in den Kupfer-Zinnlegierungen auftreten kann, sondern entweder an Kupfer oder an Zinn oder an beide zugleich chemisch gebunden ist. Er könnte somit in Form von Kupferoxydul, oder in Form von Zinnsäure oder von zinnsaurem Kupferoxydul in der flüssigen Legierung vermutet werden. Die Untersuchungen ergaben, wie gleich von vornherein erwähnt werden soll, daß er in Form von Zinnsäure auftritt.

Von den einzelnen Versuchsschmelzen sollen nur diejenigen herausgegriffen werden, die zur Beweisführung notwendig sind. Die übrigen ausgeführten Schmelzen sind nur Wiederholungen der Versuche unter etwas veränderten Versuchsanordnungen, die auf die Ergebnisse ohne Einfluß blieben.

Bei der Herstellung der Schmelzen leistete neben anderen Vorrichtungen ein elektrischer Widerstandsofen mit Platinfolienbewicklung von Heraeus sehr gute Dienste. Der Ofen ist in Fig. 1 abgebildet. Er ist um eine horizontale Achse kippbar, ferner in senkrechter Richtung verstellbar, wodurch er für eine große Reihe metallographischer Arbeiten brauchbar wird. Für die Herstellung von Schmelzen wird er in senkrechter Stellung verwendet. Der Tiegel steht auf einem Porzellanrohr *p*, das in das Heizrohr des Ofens hineinragt. Beim Senken des Ofens in seine tiefste Stellung wird der Tiegel mit seinem Inhalt zugänglich. Durch Heben des Ofens kann er in die Mitte des Heizrohres gebracht werden. Mit

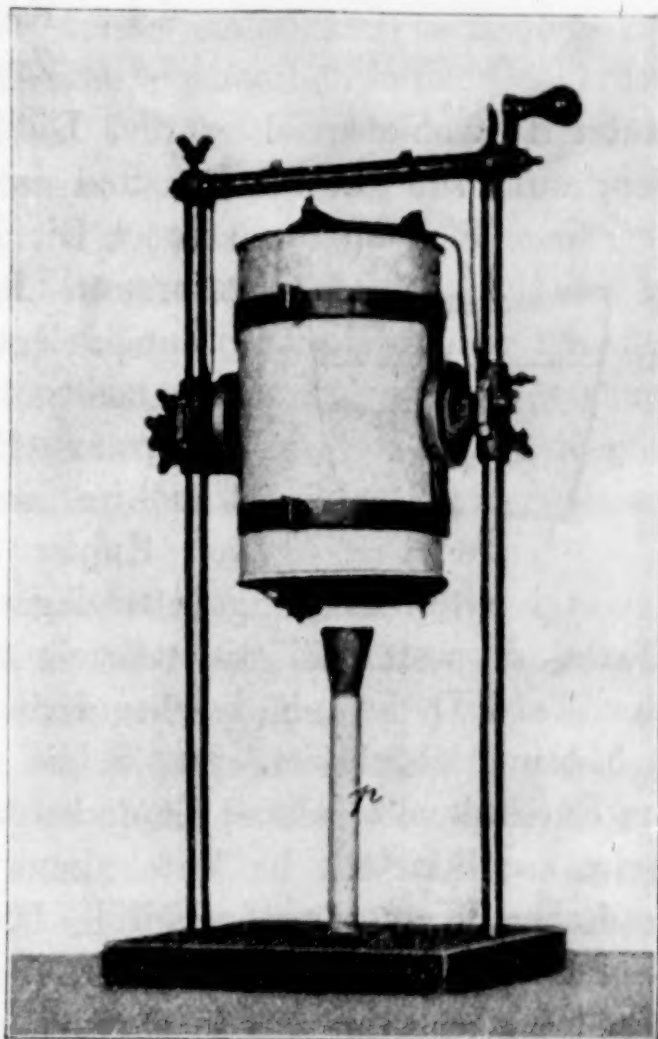


Fig. 1.

Hilfe von Thermoelementen, die von oben her in das Innere des Tiegels mit ihren Schutzrohren einragen und am Rahmengestell des Ofens festgemacht sind, ist eine bequeme Messung und Regelung der Hitzegrade erzielbar. Die Tiegel sind aus dünnwandiger Biskuitmasse hergestellt und haben einen Fassungsraum von 200—300 g.

Als erstes Beispiel sei eine Schmelze erwähnt, die aus einer Beschickung mit

91.2 % Kupfer,  
4.4 „ Kupferoxydul,  
4.4 „ Zinn

unter Holzkohle erzielt wurde. Die Schmelze wurde etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang auf 1150° C. erhalten und dann langsamer Abkühlung über-

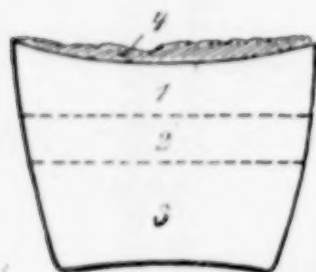


Fig. 2.

lassen. Die Holzkohle war nach dieser Zeit verbrannt. In einem durch die erstarrte Legierung gelegten polierten Längsschliff zeigten sich mehrere nicht sehr scharf voneinander abgegrenzte Schichten (Fig. 2). Schicht 1 bestand im wesentlichen aus einer Legierung von Kupfer und Kupferoxydul. Darin eingebettet lagen große Kristalle von blaugrauer

Farbe, die zum Teil skelettförmig abgebildet waren. In Lichtbild 1 der Tafel II ist ein solcher Kristall in 365 facher linearer Vergrößerung abgebildet. Der Schliff war ungeätzt. Der Kristall liegt im Eutektikum *e*; *k* sind Kupferkristalliten. Lichtbild 2 der Tafel II zeigt zwei Kristalle im Eutektikum nach der Ätzung mit ammoniakalischem Kupferammonchlorid. Dadurch sind die Kennzeichen des Eutektikums undeutlich geworden. Beide Kristalle enthalten noch Kupfereinschlüsse. Die blaugrauen Kristalle sollen vorläufig als Kristalle *X* bezeichnet werden. Sie sind ein neuer Gefügebestandteil, der infolge des Hinzutritts des Zinns zu der Legierung von Kupfer und Kupferoxydul gebildet ist.

Schicht 3 zeigte unter dem Mikroskop die Kennzeichen einer Kupferzinnlegierung. In ihr lagen graublaue Fäden, deren Aussehen mit dem der Kristalle *X* übereinstimmte. Solche Fäden sind in 365 facher Vergrößerung in den Lichtbildern 3 und 4 der Tafel II dargestellt. Hierbei ist Lichtbild 3 dem ungeätzten, Lichtbild 4 dem mit ammoniakalischem Kupferammonchlorid geätzten Schliff entnommen.

Schicht 2 bildete den Übergang zwischen den Schichten 1 und 3 und zeigte keine neuen Erscheinungen.



Die oberste dünne Kruste 4 der Schmelze war eine stark über-eutektische Legierung von Kupfer und Kupferoxydul mit sehr vielen Einschlüssen von Kristallen X. Ganz an der Oberfläche traten aus dieser Deckkruste winzige, spiefsige Kriställchen von weißer Farbe hervor, die in Büscheln zusammengeordnet den Eindruck von Watte machten. Unter dem Mikroskop, soweit sie noch im Schliff erkennbar waren, entsprachen sie ebenfalls den Kristallen X.

Die Kristalle X sind leichter als die sie umgebende flüssige Legierung. Sie steigen deswegen in der Flüssigkeit nach oben und reichern sich in den oberen Schichten, namentlich in der Deckkruste an. Die Kristalle sind zum großen Teil frei ausgebildet und geradlinig begrenzt. Die Geschwindigkeit der Erstarrung und Abkühlung der Schmelzen hatte, wie Versuche zeigten, auf die Vollkommenheit ihrer Ausbildung und ihre Gröfsenverhältnisse keinen Einfluss. Es muß daraus geschlossen werden, daß sie bereits in der flüssigen Legierung in fester Form vorhanden waren und ihre Entstehung einer chemischen Umsetzung zwischen den drei Körpern Kupfer, Kupferoxydul und Zinn innerhalb der flüssigen Legierung verdanken.

Die Art der Entstehung der Fäden (Lichtbilder 3 und 4) erklärt sich aus der Neigung der kleinen Kristalle X sich zu Ketten zusammenzuscharen, die bei weniger vollkommener Ausbildung und sehr geringen Abmessungen der Kriställchen den Eindruck von Fäden erwecken. Es ist anzunehmen, daß die im Schliff beobachtbaren Fäden in Wirklichkeit dünnen Häuten entsprechen. Solche Häute steigen selbst bei verhältnismäßig großem Unterschiede im Eigengewicht gegenüber dem der umgebenden Flüssigkeit nur sehr träge empor. Sie bleiben daher vorwiegend in den unteren Schichten der Legierung in der Schwebe, während die Einzelkristalle leichter dem Auftrieb folgen und in den oberen Schichten angereichert werden.

In allen Fällen liefs sich beobachten, daß durch Hinzutritt des Körpers X die Legierung dickflüssiger wird und zwar um so mehr, je größer die Menge der Kristalle. Es ist aber einleuchtend, und hat sich tatsächlich gezeigt, daß auch schon geringe Mengen von X, namentlich in der Form der Häutchen, merkbare Dickflüssigkeit erzeugen, da die Häute die einzelnen Kügelchen der Legierung einhüllen und eine ähnliche Einwirkung auf die flüssige Legierung ausüben, wie Unreinlichkeiten im Quecksilber, die das Zusammenlaufen der einzelnen mit Häutchen überzogenen Quecksilbertropfen erschweren.

In einer Reihe von Legierungen, die aus Beschickungen von Kupfer, Kupferoxydul und Zinn durch Schmelzen in einer Kohlen-säureatmosphäre erhalten waren, zeigten sich die Kristalle X sehr gut ausgebildet und waren vielfach auch auf der Oberfläche der erstarrten Legierungen in Hohlräumen zwischen ihr und der Tiegelwandung frei aufgewachsen, so daß sie abgelöst werden konnten. Sie zeigten nadlige Ausbildung, meist ähnliches Aussehen wie in Lichtbild 1 der Tafel II. Die erhaltenen Gewichtsmengen abgelöster Kristalle waren zwar klein; sie erlaubten indessen doch die Feststellung ihrer chemischen Zusammensetzung. Sie bestanden aus Zinnsäure als Hauptbestandteil; außerdem waren noch etwa 4% Kupfer in ihnen nachzuweisen. Es ist leicht möglich, daß ein Teil dieses Kupfergehaltes durch Kupfer-, bzw. Bronzeeinschlüsse in den Kristallen, ähnlich wie sie Lichtbild 1 erkennen läßt, bedingt wird. Unter dem Mikroskop zeigten die Kristalle gerade Auslöschung. Sie sind vermutlich rhombisch oder tetragonal. Mit Rücksicht auf die Möglichkeit der Trennung der in der Legierung eingeschlossenen Zinnsäurekristalle von ihrer Umgebung durch Lösungsmittel wurde versucht, wie sich die Kristalle gegenüber Salzsäure (1.124) verhielten, zu der tropfenweise Salpetersäure zugesetzt wurde. Diese Mischung wurde gewählt, weil sich in ihr Kupfer und Kupferzinnlegierungen auflösen, und zwar letztere ohne Abscheidung von Zinnsäure. Es zeigte sich, daß die Kristalle von der Säuremischung etwas angegriffen wurden, wie ja aus dem chemischen Verhalten der Zinnsäure zu erwarten war. Es betrug:

das Gewicht der Kristalle vor dem Kochen mit der Säure	0.0114 g
„ „ „ „ nach „ „ „ „ „	0.0090 g
die Gewichtsabnahme . . . . .	0.0024 g

Die von den zurückbleibenden Kristallen abfiltrierte Lösung ergab

Kupfer . . . .	0.0012 g
Zinnsäure . . .	0.0010 g
Summe	0.0022 g

Bei dieser Behandlung ist somit vorwiegend Kupfer in Lösung gegangen, aber auch schon merkliche Mengen Zinnsäure sind mit herausgelöst, so daß die salpetersäurehaltige Salzsäure nicht zur quantitativen Trennung der Kristalle von der Legierung verwendet werden, qualitativ aber brauchbare Dienste leisten kann. Ein genaueres Verfahren zur Trennung wird weiter unten mitgeteilt.



Beachtenswert ist die Art der Einlagerung der Zinnsäurefäden nach Art der Lichtbilder 3 und 4 in den Legierungen. Gegossene Kupferzinnlegierungen<sup>1</sup> mit den in der Technik gebräuchlichen Zinngehalten zeigen ein Gefüge, für das Lichtbild 5 der Tafel II als kennzeichnend gelten kann. Es entspricht einer Legierung mit 12 % Zinn. Der Schliff ist mit ammoniakalischem Kupferammonchlorid geätzt und darauf angelassen worden. Die lineare Vergrößerung ist 365 fach. Im Lichtbild sind sichtbar:

1. Mischkristalle  $a$  von Kupfer und einer Kupferzinnverbindung. Sie bilden den kupferreichsten Bestandteil des Gefüges. Meist zeigen diese Kristalle  $a$  einen zinnarmen, beim Anlassen dunkler gefärbten Kern und eine hellere etwas zinnreichere Umrandung infolge unvollständigen Gleichgewichts zwischen den aus der flüssigen Legierung ausgeschiedenen Kristallen  $a$  und der Mutterlauge.

2. Ein zinnreicher Gefügebestandteil  $b$ , der zwischen den Kristallen  $a$  eingelagert ist, und nach dem Ätzen mit Kupferammonchlorid, sowohl wie nach dem Anlassen heller als  $a$  erscheint. Er bildet sich zeitlich später als die Kristalle  $a$  und zwar durch Umsatz zwischen diesen und der flüssigen Mutterlauge. Im Gefügebestandteil  $b$  erscheint von einem bestimmten Zinngehalt ab ein Eutektikum  $\beta$ , das bei niedrigen Gehalten an Zinn fehlt.

Die Zinnsäurefäden liegen nun regelmässig in dem zinnreicheren Gefügebestandteil  $b$  bzw.  $b + \beta$ . Die zuerst gebildeten Mischkristalle  $a$  müssen also die vereinzelt in der noch flüssigen Mutterlauge schwimmenden Zinnsäurekriställchen in dem Masse wie sie wachsen in die Flüssigkeit drängen. Dort ordnen sie sich zu Häuten und werden von dem zuletzt fest werdenden Gefügebestandteil  $b$ , der den Platz der Mutterlauge einnimmt, festgehalten. Lichtbild 6 der Tafel II entspricht einer zinnsäurehaltigen Kupferzinnlegierung mit 4.5 % Zinn nach der Ätzung mit ammoniakalischem Kupferammonchlorid in 29 facher linearer Vergrößerung. Der rippenartig ausgebildete Gefügebestandteil entspricht der zinnreicheren Füllmasse  $b$  zwischen den Mischkristallen  $a$ . In  $b$  liegen ausnahmslos die Fäden. Lichtbild 7 der Tafel II zeigt einen Teil eines Fadens in 365 facher Vergrößerung im ungeätzten Schliff.

Die Entstehung von Zinnsäurekristallen in Schmelzen von

<sup>1</sup> Über Gefüge und Erstarrungskurven von Kupferzinnlegierungen ist eine sehr wertvolle Arbeit von HEYCOCK und NEVILLE enthalten in *Phil. Trans. Roy. Soc. A.* 202 (1903), 1.



Kupfer, Kupferoxydul und Zinn berechtigt zu dem Schluss, daß in der flüssigen Schmelze ein chemischer Umsatz nach der Gleichung



erfolgt. Das gebildete Erzeugnis des Umsatzes  $\text{SnO}_2$  ist in der flüssigen Legierung unlöslich. Es muß also unter den gegebenen Verhältnissen das Zinn größere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzen als das Kupfer, und diesem den Sauerstoff unter Bildung seiner eigenen Sauerstoffverbindung entziehen.

Um diesen Schluss auf seine Richtigkeit zu prüfen, wurde reines Kupferoxydul und reines Zinn in einer Kohlensäureumgebung auf Kupferschmelzhitze gebracht. Die Tiegelbeschickung bestand aus 80 % Zinn und 20 % Kupferoxydul. Letzteres lag auf dem

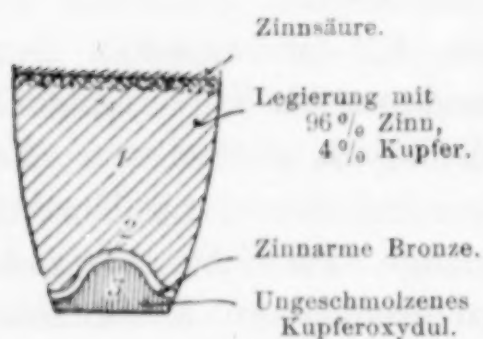


Fig. 3.

Boden; das Zinn wurde darüber geschichtet. Nach dem Erkalten zeigte die Masse drei verschiedene übereinander liegende Schichten, vergl. Fig. 3. Schicht 1 war ganz gleichartig, enthielt 4 % Kupfer und 96 % Zinn. Sie zeigte das kennzeichnende Gefüge der kupferarmen Zinnkupferlegierungen, das in Lichtbild 8 der

Tafel II in 123 facher Vergrößerung nach Ätzung mit Salzsäurealkohol (10 ccm Salzsäure 1.19 spez. Gew. in 100 ccm Alkohol) dargestellt ist. Schicht 2 zeigte das Gefüge einer zinnarmen Kupferzinnlegierung. Schicht 3 war ungeschmolzenes zusammengebackenes Kupferoxydul. Zinnsäurekristalle waren auf der Oberfläche der Schicht 1 bemerkbar. Der Versuch beweist zweifelsfrei die Möglichkeit der Reduktion von Kupferoxydul durch Zinn. Die gebildete Zinnsäure ist an die Oberfläche gestiegen. An der Grenzfläche zwischen Zinn und Kupferoxydul hat sich infolge der größeren reduzierten Kupfermenge eine kupferreiche Kupferzinnlegierung bilden können. In die darüber befindliche Schicht 1 konnte das gebildete Kupfer nur durch Diffusion dringen; daher der geringere Kupfergehalt in dieser Schicht.

Durch weitere Versuche wurde festgestellt, wie sich die Bildung von Zinnsäure beim Zusammenschmelzen von Kupfer und Zinn unter den verschiedenen in der Praxis vorkommenden Verhältnissen vollzieht, und ob sie sich verhindern läßt. Man ist geneigt, von vornherein anzunehmen, daß Schmelzen der beiden Legierungsbestandteile Kupfer und Zinn im Tiegel unter einer Holzkohlendecke

genügen müsse, um eine zinnsäurefreie Legierung zu erhalten. Die zwischen den einzelnen Stücken der Tiegelbeschickung befindliche Luft könnte zwar zur Zinnsäurebildung Veranlassung werden; die Holzkohle müßte aber die gebildete Zinnsäure wieder reduzieren. Zweifelsfrei ist, daß letzterer Vorgang tatsächlich eintritt; aber die Reduktion der einmal gebildeten Zinnsäure erfolgt keineswegs so leicht und vollständig, als man erwarten möchte. Es besteht hier ein sehr großer Unterschied gegenüber einer schmelzenden Legierung von Kupfer und Kupferoxydul, die von Holzkohle bedeckt ist. Hier erfolgt bei genügend langer Einwirkungsdauer und genügender Holzkohlenmenge die Reduktion quantitativ genau, das Kupfer wird oxydulfrei. Das Kupferoxydul ist im flüssigen Kupfer aufgelöst zu einer homogenen Flüssigkeit; die Einwirkung der Holzkohle auf das Bad ist wegen der kräftigen Diffusion des Oxyduls im Bade ununterbrochen. Anders liegt der Fall, wenn die Holzkohle auf eine zinnsäurehaltige flüssige Bronze von der Oberfläche her einwirkt, da ja die Zinnsäure nicht im Bade aufgelöst ist, sondern in ihm in Form von festen Kristallen und Häuten schwebt. Die Wirkung der Holzkohle kann dann immer erst eintreten, wenn Kristalle bzw. Häute an die Badoberfläche in unmittelbare Berührung mit der Kohle gelangt sind. Da, wie früher gezeigt, die Zinnsäurehäute keine große Neigung besitzen, im Bade hochzusteigen, so werden sie auch der Reduktion durch die Holzkohle mindestens zu einem Teile entzogen, die Bronze kann dann trotzdem bis zu einem gewissen Grade zinnsäurehaltig bleiben und im Schliff die kennzeichnenden Fäden wie in Lichtbildern 3, 4, 6 und 7 aufweisen.

Zum Beleg des Gesagten wurde eine Beschickung (Nr. 159) von 95.5 % Kupfer in Form von Drahtenden und 4.5 % Zinn in Form von Granalien im Porzellantiegel unter Holzkohle eingeschmolzen und ohne Umrühren der Erkaltung überlassen. Holzkohle lag noch unverbrannt auf dem erstarrten Metallkönig. Er zeigte im Schliff den obigen Auseinandersetzungen entsprechend die Zinnsäurefäden. Die Lichtbilder 6 und 7 entsprechen dieser Legierung.

Die aus Beschickung Nr. 159 erhaltene unter Holzkohle erschmolzene Legierung wurde in zwei Hälften geteilt. Die eine Hälfte wurde ohne weitere Zerkleinerung nochmals unter Holzkohle umgeschmolzen. Die Zinnsäurefäden waren immer noch vorhanden. Bei der Auflösung der Legierung in Salzsäure unter tropfenweisem Zusatz von Salpetersäure verblieb ein sehr geringer Rückstand von Zinnsäure, der den Fäden entsprach.



Die andere Hälfte wurde ohne Bedeckung mit Holzkohle, also unter ungehindertem Luftzutritt umgeschmolzen und ohne Umrühren der langsamen Erstarrung und Erkaltung überlassen. Ein Längsschliff durch die so erhaltene Legierung ist in Lichtbild 9 der Tafel II in natürlicher Gröfse abgebildet. Die Legierung war in zwei scharf getrennte Schichten zerfallen. Die obere Schicht gab sich unter dem Mikroskop als eine Legierung von Kupfer und Kupferoxydul mit höherem Oxydulgehalt, als dem Eutektikum mit 3.4 % entspricht, zu erkennen. Sie enthielt sehr viel Zinnsäurekristalle nach Art der in Lichtbild 1 und 2 abgebildeten. Die untere Schicht wies unter dem Mikroskop die Kennzeichen einer zinnarmen Kupferzinnlegierung auf. Sie war völlig frei von Kupferoxydul, und enthielt viele Zinnsäurekristalle und -fäden. Der Befund entspricht dem, was man auf Grund der Umsatzgleichung  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Sn} = 4\text{Cu} + \text{SnO}_2$  erwarten mufs; es kann darnach im Kupfer, so lange noch metallisches Zinn vorhanden ist, kein Kupferoxydul bestehen; ebensowenig kann in einem Kupfer, das kupferoxydhaltig ist, noch metallisches Zinn aufgelöst sein.

Als wichtig ist hierbei zu beachten, dafs die Durchschnittsanalyse des ganzen Probelöckchens keine wesentliche Veränderung im Zinngehalt ergeben haben würde, weil man bei der Analyse bisher nicht gewöhnt war, metallisches Zinn und Zinnsäure in den Bronzen auseinander zu halten. Ein solche Analyse vermag dann natürlich keinen Anhalt für die durchgreifende Umwandlung in der Legierung und die damit verbundenen Änderungen in den Eigenschaften zu liefern. Es ist dies wieder einmal ein sehr überzeugendes Beispiel dafür, wie notwendig es ist, dafs auch der Analytiker den Ergebnissen metallographischer Arbeiten Rechnung trägt.

Die Bildung der beiden Schichten in der Legierung läfst sich in folgender Weise erklären: Die ursprüngliche Legierung mit 4.5 % Zinn und nur sehr geringen Mengen von Zinnsäure hat an der Oberfläche, wo sie im geschmolzenen Zustande mit der Luft in Berührung stand, Zinn in Zinnsäure umgewandelt und diese in fester Form abgeschieden. Die oberste Schicht wurde dadurch immer ärmer an metallischem Zinn, bis schliesslich der Gehalt daran null geworden war, also reines Kupfer mit darin schwimmenden Zinnsäurekristallen übrig blieb. Dieses konnte nun weiter Sauerstoff aus der Luft binden und in Form von Kupferoxydul bis zu der dem betreffenden Wärmegrad entsprechenden Sättigung auflösen. Dadurch wurde sein Eigengewicht geringer als das der darunter



befindlichen Kupferzinnlegierung;<sup>1</sup> es verblieb an der Oberfläche der Schmelze und konnte nun als kräftiger Sauerstoffüberträger auf die darunter befindliche Kupferzinnlegierung nach der Gleichung  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Sn} = 4\text{Cu} + \text{SnO}_2$  wirken, während sein Sauerstoffgehalt sich immer wieder aus der Luft unter Kupferoxydulbildung ersetzte. Auf diese Weise vermochte die Grenze zwischen beiden Flüssigkeitsschichten immer tiefer zu rücken je nach der Zeitdauer der Einwirkung. Bei genügend langer Zeitdauer konnte, wie durch weitere Versuche belegt wurde, die ganze untere Schicht zum Verschwinden gebracht werden, so daß die Bronze zuletzt in ein kupferoxydulhaltiges Kupfer mit darin ausgeschiedenen Zinnsäurekristallen überging, das metallische Zinn völlig verschwand. Lichtbild 10 zeigt in 123 facher Vergrößerung das Gefüge eines auf diese Weise erhaltenen Umwandlungserzeugnisses aus einer Legierung mit einem Gehalt an 4.5 % Zinn. Die großen dunklen Kristalle sind Zinnsäure, die helleren rundlichen Teile sind Kupferoxydul; beide liegen im Eutektikum von Kupfer und Kupferoxydul eingebettet.

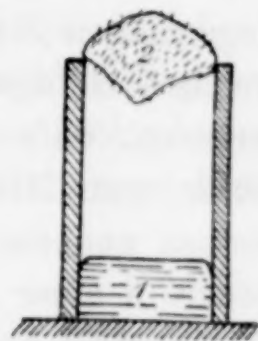


Fig. 4.

Wie groß der Einfluß der Beimengung von fester Zinnsäure auf die Zähflüssigkeit einer an sich dünnflüssigen Legierung ist, erhellt aus folgendem Versuch. Eine Legierung mit 4.5 % Zinn wurde im Tiegel eingeschmolzen und ohne Bedeckung mit Holzkohle in Berührung mit Luft 1 Stunde lang flüssig erhalten. Sie war hierdurch frei von metallischem Zinn geworden. Beim Ausgießen des Tiegelinhalts in eine eiserne Kokille lief zuerst eine dünnflüssige Schicht 1 heraus (s. Fig. 4), die die Form der Kokille annahm. Zuletzt löste sich aus dem Tiegel ein zähflüssiger Klumpen 2, der nicht in die Kokille einfloß, sondern oben hängen blieb. Aus seiner Masse ragten zahlreiche Zinnsäurenadeln hervor. Der dünnflüssige Teil 1 war eine übereutektische Legierung von Kupfer und Kupferoxydul mit nur Spuren von Zinnsäurekristallen. Der dickflüssige Teil 2 war ebenfalls eine übereutektische Legierung von Kupfer und Kupferoxydul, enthielt aber sehr viel Zinnsäure in Form von Kristallen

<sup>1</sup> Raffinadkupfer (kupferoxydulhaltig) hat nach STAHL (*Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* 1901, 77) ein Eigengewicht von 8.57—8.63 im erstarrten Zustande. Kupferzinnlegierungen haben bei Zinngehalten von 3—28 % Eigengewichte von 8.76 bis 8.98 (RICHE, *Compt. rend.* 67 (1868), 1138; 69 (1869), 985. MAEY, *Zeitschr. phys. Chem.* 38 (1901), 291.

und Häuten, die die Dickflüssigkeit bedingten. Lichtbild 11, Tafel II zeigt in 365 facher Vergrößerung das Gefüge des Teiles 2. Erkennbar sind das Eutektikum *e*, die Kupferoxydulkristalliten *o*, und darin eingebettet die Zinnsäurekristalle *z*. Es geht hieraus hervor, daß die in der flüssigen Legierung schwimmenden Zinnsäurekristalle die sich bei der Abkühlung zuerst ausscheidenden Kupferoxydulkristalle veranlaßt haben, sich auf ihnen niederzuschlagen und weiterzuwachsen. Zuletzt ist dann das Eutektikum *e* erstarrt. Es ist dies auffällig, weil früher gezeigt wurde, daß in den Kupferzinnlegierungen die Zinnsäurekristalle in dem zuletzt erstarrten zinnreichen Gefügebestandteil *b* lagen. Analog hätte erwartet werden müssen, daß die Zinnsäurekristalle auch hier die zuerst ausgeschiedenen Mischkristalle *a* veranlaßt hätten, sich an ihnen anzusetzen und sie zu umhüllen. Daraus ist zu schließen, daß nicht jeder in einer gesättigten Lösung befindliche feste Fremdkörper die Eigenschaft besitzt, die ausscheidenden Kristalle auf sich niederzuschlagen, gewissermaßen für sie als Keim zu dienen, sondern daß hier Ausnahmen vorkommen können. Es müssen also wohl bestimmte Beziehungen zwischen dem Fremdkörper und dem auskristallisierenden Stoff bestehen, wenn der erstere als Keim für den letzteren wirksam sein soll.

Weitere Versuche dienten dazu, die Wirkung von Phosphor auf zinnsäurehaltige Kupferzinnlegierungen zu prüfen. Eine solche Legierung mit 4.5 % Zinn wurde unter Holzkohle erschmolzen. Sie war frei von Kupferoxydul, enthielt aber deutliche Zinnsäurefäden. Die eine Hälfte dieser Legierung wurde unter Holzkohle nochmals umgeschmolzen, und erhielt im flüssigen Zustande einen Phosphorzusatz, der ungefähr dem 80. Teil des Gewichtes der Schmelze entsprach. Die erstarrte Legierung zeigte auffälligerweise auf ihrer Oberfläche Risse, was bei den ohne Phosphorzusatz erhaltenen Metallkönigen nie der Fall war. Es ist möglich, daß Phosphor- oder Phosphorsäuredämpfe hierfür die Ursache waren. Wie zu erwarten, war die Legierung völlig frei von Zinnsäurehäuten. Der zurückbleibende Phosphorsäuregehalt in der Legierung war 0.16 %. Die Überlegenheit des Phosphors in bezug auf reduzierende Kraft gegenüber der Holzkohle ist erklärlich, da er sich gleichmäßig in der flüssigen Legierung auflöst, somit die Reduktion an allen Stellen, an denen Zinnsäure schwimmt, gleichzeitig bewirkt. Die Holzkohle kann dagegen nur auf die Zinnsäureteilchen wirken, die ihr durch den Auftrieb zugeführt werden.



Sämtliche bisher besprochenen Versuche bezogen sich auf Kupferzinnlegierungen mit etwa 4—5% Zinn. Die Zinnbronzen mit höheren Zinngehalten, soweit sie für die Technik in Betracht kommen, verhalten sich aber ganz gleich, wie durch Versuche erhärtet wurde.

Die faden- bzw. hautartigen Einlagerungen von Zinnsäure in Bronzen haben viel Ähnlichkeit mit den Einlagerungen in Flusseisensorten, die statt mit Mangan mit Aluminium desoxydiert sind. Auch dadurch wird ein geringerer Grad der Dünnschmelzbarkeit erzeugt. Lichtbild 16, Tafel II zeigt solche Einlagerungen. Sie bestehen auf Grund der Analyse vorwiegend aus Tonerde. Auch in Kupfermagnesiumlegierungen kann man ähnliche Erscheinungen beobachten, die wahrscheinlich auf Häute von Magnesia zurückzuführen sind. Es sind darüber noch weitere Untersuchungen im Gange.

Da das Zinn in den Kupferzinnlegierungen in zwei Formen auftreten kann, einmal als metallisches Zinn und sodann als Zinnsäure, so ist es erforderlich, Verfahren zu finden, die getrennte quantitative Bestimmung beider Formen gestatten. Die Lösung der Legierung in Salzsäure unter tropfenweisem Salpetersäurezusatz erwies sich, wie bereits erwähnt, hierfür als unbrauchbar, da hierbei Zinnsäure zum Teil mitgelöst wird.

Zum Ziele führte Auflösung der Legierung in Schwefelsäure 1.18 unter Zuhilfenahme des elektrischen Stroms in einer Platinschale. Die grobzerspannte Legierung liegt auf dem Boden der Schale, die als Anode dient. Als Kathode wird eine Platinnetzelektrode verwendet. Die Stromstärke beträgt etwa 0.5—0.7 Amp. Die Lösung geht anfangs rasch vor sich; man muß das an der Kathode abgeschiedene Kupfer öfter entfernen, damit es nicht herabfällt oder Kurzschluß bewirkt. Gegen Ende geht die Lösung der Legierung nur noch recht langsam vor sich, da die an der Anode abgeschiedenen Zinnsäurekristalle die metallische Berührung zwischen Spanresten und Schale erschweren. Man muß dann durch beständige Erschütterungen der Schale für häufigen Platzwechsel der Spanreste sorgen. Kupferzinnlegierungen, die frei von Zinnsäure sind, geben bei dieser Behandlung keinen Lösungsrückstand, sondern lösen sich völlig auf. Im Rückstand verbleibt nur die Zinnsäure, die bereits in der Legierung vorgebildet war. Die Analyse eines solchen Rückstandes ergab nach dem Auswaschen mit Schwefelsäure, nach kurzer Behandlung mit Salpetersäure, um die etwa noch ungelösten Spuren von Legierung zu entfernen, und nach dem Trocknen und Glühen



0.99 % Kupfer,  
99.16 „ Zinnsäure.

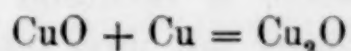
In welcher Form das Kupfer vorhanden ist, ob es an Sauerstoff gebunden ist, oder etwaigen Kupfereinschlüssen in den Zinnsäurekristallen entspricht, liefs sich noch nicht feststellen. Das geglühte Pulver war von hellgrauer Farbe.

Es würde eine lohnende Arbeit sein, dieses Verfahren näher zu prüfen und weiter auszubilden, oder ein anderes Verfahren für den gleichen Zweck zu finden, das in kürzerer Zeit zum Ziele führt.

Nachdem nun festgestellt war, dafs Zinnsäure weder in flüssigem Kupfer noch in flüssigen Kupferzinnlegierungen löslich ist, war es wünschenswert zu erfahren, ob Löslichkeit zwischen Zinnsäure und reinem Zinn in flüssigem Zustande besteht. Die Versuche führten zu einem verneinenden Ergebnis. Sie zeigten, dafs flüssiges Zinn, das durch Einleiten von Luft zum Teil in Zinnsäure übergeführt ist, denselben Erstarrungspunkt besitzt wie unter Ausschluss von Luft eingeschmolzenes Zinn. Wenn die Zinnsäure im flüssigen Zinn löslich wäre, so müfste die Lösung einen anderen Erstarrungspunkt haben als das reine Zinn. Der Erstarrungspunkt könnte höher oder tiefer liegen. Unveränderlichkeit des Erstarrungspunktes trotz Auflösens von Zinnsäure wäre nur in dem einen Ausnahmefall nach BAKHUIS ROOZEBOOM<sup>1</sup> möglich, wenn Zinn und Zinnsäure Mischkristalle bei der Erstarrung bildeten, und beide Endglieder Zinn wie Zinnsäure gleichen Erstarrungspunkt hätten, was hier wegen der Schwerschmelzbarkeit der Zinnsäure ausgeschlossen ist. Es könnte noch der Einwand erhoben werden, dafs nicht Zinnsäure sondern Zinnoxidul im Zinn gelöst sein könnte, ähnlich wie ja auch in Kupfer nur die niedrige Oxydationsstufe, nämlich Kupferoxydul gelöst ist. Dann wäre, da der Erstarrungspunkt von Zinnoxidul nicht bekannt ist, der oben angegebene Ausnahmefall immerhin noch denkbar. Da bei Zutritt von Luft zu schmelzendem Zinn aber immer Zinnsäure entsteht, letztere auch durch Berührung mit schmelzendem Zinn nicht reduziert wird, so ist es schwer zu glauben, dafs trotzdem Zinnoxidul im Bade vorhanden sein kann. Der Fall liegt hier anders als beim System

<sup>1</sup> BAKHUIS-ROOZEBOOM, Erstarrungspunkte der Mischkristalle zweier Stoffe. *Zeitschr. phys. Chem.* 30 (1899), 385.

Kupfer und Kupferoxydul. Hier könnte Kupferoxyd in der Schmelze, selbst wenn es einen Augenblick gebildet würde, nicht bestehen, da sofort Umsatz nach der Gleichung



vor sich ginge.

Es soll hier noch die Gelegenheit ergriffen werden, einem vielfach verbreiteten Irrtum entgegenzutreten, wenn auch dessen Behandlung nicht mehr in das angegebene Thema gehört. Gegossene Zinnbronzen zeigen häufig auf dem Bruch Flecken von verschiedener Farbe; meist liegen graue Teile in einer mehr bronzefarbenen Masse. Lichtbild 12 der Tafel II soll dies andeuten. Die grauen Bestandteile sind schraffiert gezeichnet, weil das Lichtbild die Farbunterschiede nicht zum Ausdruck bringt. Es stellt einen Bruch durch einen Zerreißstab in etwa 4 facher Vergrößerung dar. Je schneller die Bronze erstarrt, um so inniger mischen sich die verschiedenfarbigen Flecken, so daß bei genügend schneller Erstarrung mit bloßem Auge nur noch eine graugelbe gleichmäßige Färbung des Bruches beobachtet werden kann. Schleift man eine Bronze mit stark ausgeprägten Flecken auf dem Bruch, so ist man überrascht, unter dem Mikroskop völlig gleichartiges Gefüge an allen Stellen zu erkennen, wie in Lichtbild 13, Tafel II, das derselben Bronze, die in Lichtbild 12, Tafel II, dargestellt ist, entnommen wurde. Auf Grund des Lichtbildes 12 hätte man eine grobe Saigerung, eine Trennung der Bronze in gröbere Knollen einer zinnreichen Legierung von grauer Farbe und einer zinnarmen Masse von gelber Färbung erwartet. Daß dies trotz der Fleckenbildung nicht der Fall ist, erklärt sich in folgender Weise.

Bei der Erstarrung der Zinnbronzen mit den in der Technik gebräuchlichen Zinngehalten kristallisieren zuerst die bereits auf Seite 57 erwähnten Mischkristalle *a* aus, und zwar bilden sie nicht sofort volle Kristalle, sondern Kristallskelette nach Art der Tannenbäume. Zwischen den Zweigen dieser Tannenbäume erstarrt dann in zweiter Linie die Füllmasse *b* mit größerem Zinngehalt, wie ebenfalls bereits früher erwähnt wurde. Das ganze bildet dann nach der vollständigen Erstarrung ein großes Korn *K*. Der Vorgang ist in Fig. 5 schematisch abgebildet. *a* ist der zinnärmste Teil und zeigt Bronzefarbe; *b* ist zinnreicher und zwar wächst der Zinngehalt mit der Entfernung von den Ästen des Skeletts *a*. Daß die Anordnung in dieser Weise erfolgt, erkennt man bereits auf



der Oberfläche der Schmelzen, wie Lichtbild 14, Tafel II, in 4 facher, Lichtbild 15, Tafel II, in 2.5 facher Vergrößerung erkennen läßt. Die Oberfläche der Schmelze ist hierbei weder geschliffen noch geätzt worden. Man erkennt in Lichtbild 14 deutlich zwei aneinandergrenzende grobe Körner mit ihrer tannenbaumförmigen Unterteilung. In Lichtbild 15 liegen mehrere grobe Körner nebeneinander. In dem Augenblick, wo erst die Kristallskelette *a* festgeworden sind, die Füllmasse *b* aber noch flüssig ist, läßt sich die ganze Legierung mit einem Schwamm vergleichen, dessen Poren

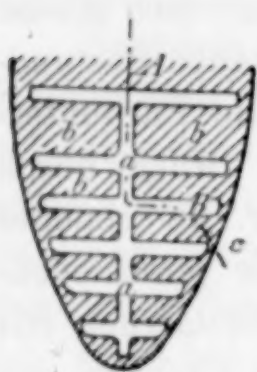


Fig. 5.

voller Flüssigkeit sind. Je langsamer die Erstarrung vor sich geht, um so weniger, aber um so größere Körner *K* können sich bilden. Wird die Erstarrung beschleunigt, so werden diese Körner klein und zahlreich, die Legierung gleicht dann einem innigen Filz von lauter kleinen verschiedenen gelagerten Tannenbäumen. Bricht man eine Legierung entzwei, so wird der Bruch teils im Skelett *a*, teils in der Füllmasse *b* verlaufen können. Soweit er in *a* liegt, auf dem Wege *AB* in Figur 5, wird der Bruch bronzefarben sein; auf

der Strecke *BC* in der Füllmasse *b* hat er graue Farbe. Sind die Körner *K* grob ausgebildet, so werden die Strecken *AB* und *BC* im allgemeinen länger sein, als bei inniger Verfilzung der Körner infolge beschleunigter Erstarrung. Im ersteren Falle zeigt dann der Bruch größere graue Flecken in bronzefarbenem Grunde, im letzteren Falle eine Mischfarbe. Die Erscheinung ist somit nicht als eine grobe Entmischung der Legierung (grobe Saigerung) aufzufassen. Bohrt man die grauen Flecken an, so erhält man bei der Analyse denselben Zinngehalt, wie in den angebohrten gelben Flecken, wie ja nach obigem zu erwarten ist. Es ist selbstverständlich, daß die Festigkeitseigenschaften der Bronze durch die Erscheinung wesentlich beeinflusst werden; sie sind bei gröberer Ausbildung der Körner *K* minder gut, als bei inniger Verfilzung; wie es ja die Praxis bereits längst beobachtet hat. Bei sehr grober Ausbildung der Körner *K* kommt es vor, daß der Raum nicht vollständig ausgefüllt wird, es bleiben Hohlräume zurück, in die die zackigen Tannenbäume hineinragen. Es ist sogar nicht selten, daß diese Hohlräume mit der Luft in Verbindung stehen, und daß sie sich in noch warmem Zustande mit Anlauffarben überziehen.



### Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Sauerstoff tritt in Kupferzinnlegierungen in Form von Zinnsäurekristallen auf, die in der flüssigen Legierung unlöslich sind und in ihr in der Schwebe gehalten werden. Die Kristalle verkümmern manchmal zu Häuten, die dann immer in dem zuletzt erstarrenden zinnreichen Gefügebestandteil der Legierung eingeschlossen liegen. Durch Beimengung von Zinnsäure wird die Legierung dickflüssig.

2. Zwischen Kupferoxydul und Zinn vollzieht sich bei der Schmelzhitze der Kupferzinnlegierungen ein chemischer Umsatz nach der Gleichung:



Demnach kann Kupferoxydul neben metallischem Zinn in der Legierung nicht bestehen.

3. Einschmelzen von Kupfer und Zinn im Tiegel unter Holzkohle schützt die Kupferzinnlegierung nicht notwendigerweise gegen einen Zinnsäuregehalt. Wirksames Mittel zur Entfernung einmal gebildeter Zinnsäure aus der Legierung ist Phosphorzusatz.

4. Beim Schmelzen von Kupferzinnlegierungen unter Luftzutritt bildet sich zunächst eine obere Schicht aus kupferoxydulhaltigem Kupfer mit Zinnsäureeinschlüssen; darunter liegt eine Kupferzinnlegierung, die ebenfalls mit Zinnsäure durchsetzt ist. Bei genügend langer Zeitdauer der Einwirkung verschwindet die untere Schicht ganz. Das ganze metallische Zinn ist alsdann in Zinnsäure übergeführt.

5. Zur analytischen Trennung des metallischen Zinn von der Zinnsäure in einer Kupferzinnlegierung kann man diese als Anode in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure einhängen und unter Zuhilfenahme des elektrischen Stroms auflösen. Metallisches Zinn geht hierbei in Lösung, Zinnsäure bleibt zurück.

6. Die Zinnsäurehäute in Kupferzinnlegierungen haben gewisse Ähnlichkeit mit den Tonerdehäuten in Flusseisensorten, die mit Aluminium desoxydiert sind.

7. Flüssiges Zinn vermag Zinnsäure nicht aufzulösen, sondern scheidet es ab.

8. Die grauen und gelben Flecken auf dem Bruch von Zinnbronzen rühren nicht von grober Entmischung (Saigerung) her, sondern sind bedingt durch die gröbere Ausbildung der Körner bei langsamer Erstarrung. Bei rascher Erstarrung ist die Mischung zwischen den Flecken so innig, daß der Bruch eine gleichmäßige Mischfarbe zeigt.

*Charlottenburg.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1905.

## Die Oxydation von Sulfiten durch Jod in alkalischer Lösung.

Von

R. HARMAN ASHLEY.<sup>1</sup>

Nach BUNSEN verläuft DUPASQUERS Methode der Oxydation von schwefliger Säure durch Jod in saurer Lösung entsprechend der Gleichung  $2\text{SO}_2 + 2\text{J}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{HJ} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  nur vollständig, wenn in der Lösung nicht mehr als 0.5 % Schwefeldioxyd vorhanden sind. Ist der Gehalt an Schwefeldioxyd jedoch größer, so tritt eine sekundäre Reaktion ein, bei welcher nach VOLHARD Reduktion des Schwefeldioxyds durch den gebildeten Jodwasserstoff bewirkt wird. Wie VOLHARD<sup>2</sup> dann gezeigt hat, kann diese Schwierigkeit überwunden werden dadurch, daß man die Schwefeldioxydlösung oder die Sulfitlösung in eine Lösung von Jod in Jodkalium einlaufen läßt, die mit Chlorwasserstoff angesäuert ist, bis unter Anwendung von Jod als Indikator Entfärbung stattgefunden hat. Dies Verfahren ist offenbar weniger einfach, als die direkte Titration mit einer bekannten Jodlösung.

Von E. RUPP<sup>3</sup> ist nun neuerdings vorgeschlagen worden, die Oxydation in alkalischer Lösung auszuführen durch Behandeln der Schwefeldioxydlösung oder des Sulfits mit überschüssiger Jodlösung von bekanntem Gehalt in Gegenwart von 1 g Natriumbikarbonat, wobei das Gemisch 15 Minuten stehen bleibt und der Überschuss an Jod sodann mit Natriumthiosulfat zurücktitriert wird. RUPPs drei Beispiele, bei denen ungefähr 0.0343 g Schwefeldioxyd verwendet wurden, zeigen einen geringen Überschuss. Aus diesen Beleganalysen

<sup>1</sup> Aus dem American Journal of Science (Silliman) ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

<sup>2</sup> Ann. Chem. 242, 93.

<sup>3</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 35, 3694.



wird der Schluss gezogen, dass sich Sulfite ebenso wie Arsenite in einer bikarbonatalkalischen Lösung nach dem angegebenen Verfahren titrieren lassen.

Diese ganz ungewöhnliche Verwendung von Natriumthiosulfat zur Bestimmung von Jod in Bicarbonatlösung legt die Frage nahe, ob das Sulfid in der Tat vollkommen durch die angegebene Behandlung oxydiert war, oder ob die scheinbar guten Resultate auf einen Ausgleich zweier Fehler zurückzuführen sind, indem die unvollständige Oxydation des Sulfids kompensiert wird durch Mehrverbrauch von Jod bei der Oxydation des Thiosulfats in alkalischer Lösung, denn im allgemeinen wird angenommen, dass in alkalischer Lösung nicht nur Tetrathionat gebildet wird, sondern, dass etwas Thiosulfat vollständig bis zum Sulfat oxydiert wird.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate von Versuchen über die Einwirkung von Jod und Thiosulfat aufeinander in alkalischer Lösung zusammengestellt. Die etwa  $\frac{1}{10}$  norm. Thiosulfatlösung war gegen  $\frac{1}{10}$  norm. Jodlösung in neutraler Lösung eingestellt. Die Flüssigkeit wurde durch wechselnde Mengen einer gesättigten Natriumbikarbonatlösung alkalisch gemacht.

Tabelle I.

Jodlösung = 0.01236 g pro ccm  
Thiosulfatlösung = 0.01516 g pro ccm

Nr.	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Lösg. (ca. $\frac{n}{10}$ )		Jodlösung (ca. $\frac{n}{10}$ )		Fehler bezogen auf Jod g	NaHCO <sub>3</sub> - Lösung ccm	Behand- lungsweise
	ccm	Jodwert g	ccm	g			
1	11.94	0.1451	15.00	0.1854	+0.0403	20	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Jod
2	11.69	0.1421	15.00	0.1854	+0.0433	20	
3	11.18	0.1359	15.00	0.1854	+0.0495	40	
4	11.25	0.1367	15.00	0.1854	+0.0487	40	
5	9.18	0.1116	11.00	0.1360	+0.0244	1 g	
6	9.11	0.1107	11.00	0.1360	+0.0253	1 g	
7	15.00	0.1823	15.98	0.1975	+0.0152	20	Jod in Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
8	15.00	0.1823	16.31	0.2016	+0.0193	20	
9	15.00	0.1823	16.62	0.2054	+0.0231	40	
10	15.00	0.1823	16.65	0.2058	+0.0235	40	

Es ergibt sich aus dieser Tabelle, dass in jedem Falle in Gegenwart von Alkalibikarbonat ein Mehrverbrauch von Jod statt-

findet, einerlei, ob das Jod in die Thiosulfatlösung oder die Thiosulfatlösung in das Jod hineinfließt. Dies ist in Übereinstimmung mit der Theorie der Reaktion.

Sodann wurden Versuche ausgeführt, um die nach RUPPS Verfahren erhaltenen Resultate denen gegenüber zu stellen, die erhalten werden durch Oxydation des Sulfits mit Jod in alkalischer Lösung und Bestimmung des überschüssigen Jods durch Arsenitlösung von bekanntem Gehalt, welche Reaktion, wie bekannt, in Gegenwart von Bikarbonat ganz regelmässig verläuft. Die Volumina der Lösungen während der Oxydation wechselten von 25—50 ccm. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle II.

RUPPS Verfahren.

Jodwert der angewandten $\text{SO}_2$ -Lösung in g	Angew. Jod g	Jodwert der angewandten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung g	$\text{NaHCO}_3$ g	Fehler bezogen auf Jod g	Fehler bezogen auf $\text{SO}_2$ g
0.0977	0.2474	0.1492	1	+0.0005	+0.0001
0.0977	0.2474	0.1454	1	+0.0043	+0.0011
0.1440	0.2969	0.1528	1	+0.0001	+0.0000
0.1440	0.2969	0.1518	1	+0.0011	+0.0003
0.2759	0.4316	0.1582	1	-0.0025	-0.0006
0.2759	0.4316	0.1628	1	-0.0071	-0.0018

Das überschüssige Jod wurde durch Arsenitlösung bestimmt.

Jodwert der angewandten $\text{SO}_2$ -Lösung g	Angew. Jod g	Jodwert des Arsenits g	$\text{NaHCO}_3$ g	Fehler bezogen auf Jod g	Fehler bezogen auf $\text{SO}_2$ g
0.0977	0.2495	0.1543	1	-0.0025	-0.0006
0.0977	0.2495	0.1540	1	-0.0022	-0.0006
0.1440	0.2984	0.1586	1	-0.0042	-0.0010
0.1440	0.3017	0.1607	1	-0.0030	-0.0008
0.2759	0.4354	0.1710	1	-0.0115	-0.0029
0.2759	0.4354	0.1742	1	-0.0147	-0.0037

Aus einem Vergleich der Resultate im zweiten Teil der Tabelle mit denen im ersten Teile geht hervor, daß unter den von RUPP

angegebenen Bedingungen das Sulfit durch Jod nicht vollständig oxydiert wird. Es scheint, daß die sekundäre Reaktion, durch welche das Thiosulfat weiter als bis zum Tetrathionat oxydiert wird, in solchem Grade Platz greift, daß sie den durch unvollständige Oxydation bedingten Fehler ausgleicht, wenn mäßige Mengen von Schwefeldioxyd titriert werden. Handelt es sich um die Bestimmung sehr kleiner Schwefeldioxydmengen, so tritt dieser zweite Fehler sehr deutlich in die Erscheinung.

Die Ergebnisse der Versuche, bei denen saures Kaliumkarbonat für Natriumbikarbonat verwendet wurde, gaben ähnliche Resultate.

Wenn RUPPS Verfahren also angenähert genaue Werte gibt, so scheint dies aus einem glücklichen Ausgleich zweier in entgegengesetzter Richtung liegender Fehler zu erklären sein. Es scheint auch möglich, daß derselbe Ausgleich von Fehlern sich zeigt bei dem Verfahren zur Bestimmung von phosphoriger Säure, das RUPP und FINK beschrieben haben.

Zum Schlusse möchte ich Herrn Prof. F. A. GOOCH für seine freundlichen Ratschläge meinen Dank aussprechen.

*The Kent Chemical Laboratory of Yale University, New Haven, U. S. A.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. März 1905.



## **Zur Kenntnis der Nickelisalze.**

(Vorläufige Mitteilung.)

Von

C. TUBANDT.

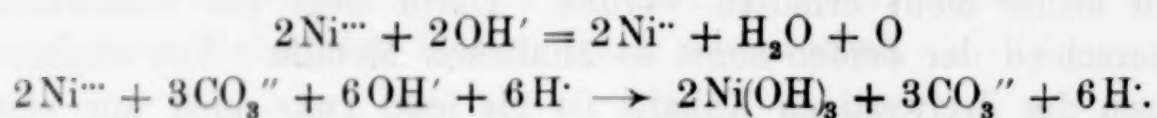
Nickel bildet in noch ausgesprochenem Masse wie das Kobalt vorwiegend Oxydulverbindungen, in denen es zweiwertig erscheint. Verbindungen des dreiwertigen Nickels sind ausser dem Nickelsesquinoxid bisher nicht erhalten worden. Darin liegt ein wesentlicher Unterschied der beiden sonst so ähnlichen Metalle. Von einfachen Salzen des dreiwertigen Kobalts ist bis jetzt zwar auch nur eines, das Sulfat, isoliert worden: die Kobaltionen sind sehr unbeständig, indem sie sehr leicht unter Abgabe positiver Ladungen  $\text{OH}^-$ -Ionen zu Sauerstoff entladen. Dagegen sind komplexe Verbindungen des dreiwertigen Kobalts in grosser Mannigfaltigkeit leicht darzustellen und durch eine bemerkenswerte Beständigkeit ausgezeichnet. Analog ist auch vom Nickel, das in ähnlicher Weise wie das Kobalt zur Komplexbildung neigt, zu erwarten, dass Salze der dreiwertigen Form, wenn solche überhaupt darstellbar sind, am leichtesten, als komplexe Verbindungen erhalten werden können.

Bei meinen Versuchen in dieser Richtung bin ich bis jetzt nur zu einer derartigen Verbindung gelangt, allerdings auch ohne dass es bisher gelungen ist, sie zu isolieren.

Elektrolysiert man bei geschiedenem Zellraum eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydrokarbonat unter Anwendung einer Nickelanode (am besten Nickeldrahtnetz) bei einer Stromdichte von etwa 1 Amp. pro qdm, so färbt sich bei Stromschluss der Elektrolyt in der Nähe der Anode rotbraun und nach einigen Minuten hat die ganze Flüssigkeit diese Farbe angenommen. Ständiges Umrühren

des Elektrolyten durch einen Kohlensäurestrom befördert den Lösungsvorgang. Nach kurzer Zeit nimmt die anfangs geringe Sauerstoffentwicklung an der Anode, die vollkommen blank bleibt, zu; dabei wird ein schwacher Geruch nach Ozon bemerkbar; die Färbung der Lösung wird nicht mehr merklich intensiver, bei längerem Stromdurchgange nimmt sie wieder ab. An der Tonzelle scheidet sich nach mehrstündiger Dauer der Elektrolyse schwarzes Nickeloxyd aus. Es ist nicht anzunehmen, daß das Nickel direkt dreiwertig aus der Anode herausgelöst wird, sondern daß es zweiwertig in Lösung geht und dann erst höher oxydiert wird, ähnlich wie es beim Kobalt leicht zu beobachten ist.

Die rotbraune Lösung gleicht in ihrer Farbe einer konzentrierten Lösung eines Eisensalzes in Kaliumhydrokarbonat. Die gelöste Verbindung ist außerordentlich leicht zersetzlich; etwa 1 Stunde nach Stromunterbrechung ist die Lösung wieder fast vollkommen farblos, aus konzentrierteren scheidet sich dabei etwas schwarzes Nickeloxyd ab. Die Zersetzung verläuft also wahrscheinlich, abgesehen von der mutmaßlichen Komplexität der Verbindung, zugleich nach den beiden Schemata



Durch Glaswolle läßt sich die rote Lösung unverändert filtrieren, beim Filtrieren durch Papier findet teilweise Reduktion statt. Zusatz minimaler Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, Perkarbonat, Persulfat führt zu momentaner Entfärbung der Lösung, Brom- und Chlorwasser wirken etwas langsamer. Diese Zersetzbarkeit durch Oxydationsmittel ist der Grund, weshalb sich Verbindungen des dreiwertigen Nickels auf rein chemischen Wege nicht darstellen lassen.<sup>1</sup>

Ansäuern, auch mit Essigsäure, führt zur Entfärbung der roten Lösung. Fügt man einen Tropfen Schwefelammonium hinzu, so wird die Lösung zuerst farblos, um dann schwarzes Sulfid auszuscheiden. Die gelöste Nickelverbindung besitzt ein starkes Oxydationsvermögen, aus Jodkalium wird Jod ausgeschieden, eine rote Kobalto-

<sup>1</sup> NAGENDRA CH. NÄG, *Z. anorg. Chem.* 13, 16, gibt an, daß, wenn man Nickelkarbonat mit Natriumacetat und Brom versetzt, eine dem Kaliumbichromat ähnlich gefärbte Flüssigkeit entsteht, in der er eine Verbindung eines höheren Oxyds des Nickels annimmt. Ich habe keine solche Lösung erhalten können, die anders gefärbt gewesen wäre als Acetat und Brom allein.



karbonatlösung geht in die grüne Kobaltkarbonatlösung über. Starke Laugen fällen schwarzes Nickeloxyd.

Diese durch direkte Auflösung einer Nickelanode erhaltenen Lösungen enthalten trotz ihrer intensiven Färbung nur sehr wenig Nickel; dem Nickeliion kommt ebenso wie dem Kobaltiiion eine außerordentlich intensive Farbe zu.

Um konzentriertere Lösungen zu erhalten, löste ich Nickelkarbonat in konzentrierter Hydrokarbonatlösung. Trocknes Nickelkarbonat ist darin nur in sehr geringer Menge löslich; leichter und in reichlicherer Menge vollzieht sich die Auflösung, wenn man in die konzentrierte Lösung von Kaliumhydrokarbonat unter ständigem Durchleiten eines Kohlensäurestromes frisch gefälltes Nickelkarbonat in kleinen Mengen einträgt, indem man eine neue Portion erst dann hinzufügt, wenn die vorhergehende sich aufgelöst hat. Auf diesem Wege erhielt ich apfelgrüne Lösungen, die in 1000 ccm 0.360 g Ni enthielten. Diese Lösungen sind aber wenig beständig; nach 24 Stunden hatte sich der gröfsere Teil des Nickels wieder als grüner kristallinischer Niederschlag ausgeschieden. Es mußten deshalb immer frisch bereitete Lösungen zur Elektrolyse verwendet werden.

Die elektrolytische Oxydation der grünen Nickelösungen wurde an Anoden von Platin und von Nickel ausgeführt. Bei einer Stromdichte von 1 Amp./qdm und bei einer Temperatur von  $15^{\circ}$  nahm die Anodenflüssigkeit rasch rotbraune Farbe an. Bald machte sich indess eine Zersetzung der Lösung bemerkbar, indem reichliche Mengen von schwarzem Nickeloxyd ausgeschieden wurden. Bei dieser Stromdichte gelang die Oxydation aber nicht immer, es wurde dabei meist eine sofortige Reduktion der in den ersten Augenblicken sich bildenden Nickelverbindung beobachtet. Mit Sicherheit ist die Oxydation an einer Platinanode nur mit Stromdichten auszuführen, welche 0.1 Amp./qdm nicht überschreiten. Abkühlung der Anodenflüssigkeit verzögert die Zersetzung der roten Lösungen.

Leichter als an Platin gelingt die Oxydation an einer Nickelanode, welche die Anwendung von Stromdichten bis zu 2 Amp./qdm zuläfst. Der Oxydationswert der roten Lösungen erreicht bald ein Maximum, auf dem er sich einige Zeit hält, um dann infolge Abscheidung von Nickeloxyd allmählich wieder abzunehmen.

Die gelöste rote Nickelverbindung isolieren zu können, ist bei der verhältnismäfsig geringen Konzentration und der außerordentlichen Zersetzlichkeit der Lösungen wenig Hoffnung vorhanden. Dafs



es sich aber um eine Verbindung des dreiwertigen Nickels, ein Nickelkarbonat, bzw. ein komplexes Nickelkaliumkarbonat analog den bekannten beständigeren grünen Kobaltverbindungen handelt, zeigen die folgenden Analysenresultate.

100 ccm der roten Anodenflüssigkeit wurden, nachdem diese das Maximum ihres Oxydationswertes erreicht hatte, unmittelbar nach Stromunterbrechung mittels Pipette in angesäuerte Jodkaliumlösung gegeben, und das ausgeschiedene Jod mit  $\frac{1}{50}$  norm. Thio-sulfatlösung titriert. Aus dieser Lösung wurde dann das Nickel als Karbonat abgeschieden und nach CLASSEN quantitativ bestimmt:

Nickel	Verfügbarer Sauerstoff	
	berechnet	gefunden
0.0270	0.00368	0.00346
0.0307	0.00418	0.00402.

In den Lösungen befand sich demnach alles Nickel im dreiwertigen Zustande.

Das Nickel direkt durch Elektrolyse der Karbonatlösung zu bestimmen, wie es JOB<sup>1</sup> im analogen Falle beim Kobalt tut, erwies sich als unausführbar, da immer ein Teil des Nickels als schwarzes Oxyd an der Anode sich abschied oder im Elektrolyten suspendiert blieb.

<sup>1</sup> *Ann. Chim. Phys.* [7] 20 (1900), 205. Vergl. auch JAKOWKINA, Diss. Gießen 1904.

*Halle, Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1905.

## Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers.

Von

A. GUTBIER und G. HOFMEIER.

Kaum dürfte es ein anderes Metall geben, welches in seiner Fähigkeit, leicht in den kolloidalen Zustand überzugehen, so interessante und dem Auge mannigfaltige Erscheinungen bietet, als das Silber; deshalb ist es nicht verwunderlich, daß speziell hier die Forschung besonders tätig war.<sup>1</sup>

Wir haben uns bei den im folgenden beschriebenen Versuchen darauf beschränkt, das bei Gegenwart von Gummi arabicum entstehende kolloidale Silber etwas näher zu untersuchen.

Die hierbei auftretenden prächtigen Farbenspiele und Farbenwechsel geben uns Veranlassung, zunächst kurz auf die interessanten Ausführungen von J. C. BLAKE<sup>2</sup> einzugehen, welche der genannte Forscher über die Färbungen von Silbersolen gemacht hat; er führt sämtliche beobachteten Farbenercheinungen auf die Annahme zurück, daß drei — eventuell vier — allotrope Formen des Silbers bestehen. Zunächst weist er darauf hin, daß jede allotrope Modifikation des Silbers eine charakteristische Farbe im reflektierten Lichte besitzt und eine andere, nahezu komplementäre Färbung im durchfallenden Lichte zeigt.

Die vier angenommenen allotropen Formen des Silbers, ihre Haupteigenschaften und die geeigneten Methoden zu ihrer Gewinnung sind die folgenden: (S. Tab. S. 78.)

Die im durchfallenden Licht auftretenden Färbungen sind leicht zu beobachten; man sieht sie, wenn sich die Stoffe in kolloidaler

<sup>1</sup> Eine treffliche Zusammenstellung über die einschlägige Literatur findet sich bei A. LOTTERMOSER, „Anorganische Kolloide“ (Stuttgart 1901), sowie auch in der Bibliographie der Kolloide von A. MÜLLER, *Z. anorg. Chem.* **39**, 121.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **37**, 243.

Form des Silbers, benannt nach der am leichtesten zu beob- achtenden Farbe	Farbe im reflektierten Lichte	Farbe im durchfallenden Lichte
weisses Silber	fast weiss	selbst in dünnsten Schichten fast undurch- sichtig
blaues Silber	goldgelb	blau
rotes Silber	indigoblau	rot
gelbes Silber	"	gelb

Lösung befinden und ausserdem bei den kompakten Substanzen, wenn keine spiegelnde Fläche gebildet ist.

Die im reflektierten Lichte auftretenden Farbenerscheinungen lassen sich dagegen nur an einer Spiegelfläche beobachten; je unvollkommener die Spiegelfläche ist, um so mehr geht das reflektierte Licht, das des „weissen Silbers“ in Grau und das des „blauen Silbers“ in eine Kupferfarbe über; „gelbes Silber“ kann in befriedigender Weise nur beobachtet werden an Spiegeln auf Glas mit einem Hintergrunde von Knochenschwarz.

Alle vier genannten Modifikationen des Silbers sind in Gestalt von Suspensionen in Wasser erhalten worden; aber nur die Suspensionen von „blauem“ und „rotem Silber“ sind beständig: sie stellen die kolloidalen Silberlösungen dar. „Weisses Silber“ wird bei der Behandlung von „blauem“ und „rotem Silber“ mit grossen Mengen starker Säuren gebildet und entsteht demnach immer, wenn Silber durch Reduktionsmittel aus stark sauren Lösungen gefällt wird. „Blaues Silber“ erhält man stets, wenn man in neutraler oder alkalischer Lösung bei Gegenwart geringer Mengen von Elektrolyten und ohne zuviel organische Substanz reduziert; kolloidale Lösungen von „rotem Silber“ können ziemlich rein durch Reduktion einer Silbernitratlösung mittels Ferrocitrat bei Gegenwart von etwas freiem Alkali gewonnen werden. Wenn freies Alkali nicht zugesetzt wird, so ist die Lösung „blau“. „Rotes Silber“ ist immer zu erwarten, wenn Silber in Abwesenheit von Elektrolyten durch Reduktion ausgefällt wird, oder wenn die Reduktion bei Gegenwart von gröfseren Mengen organischer Stoffe oder typischer Kolloide erfolgt.

Diese Ausführungen sind dazu angetan, diejenigen Farbenkontraste, welche wir bei unseren Untersuchungen zu konstatieren hatten, verständlich zu machen, denn nur dadurch kann man es sich erklären, warum bei sonst gleichen Konzentrationsverhältnissen



die Verschiedenheit des Reduktionsmittels, welches als solches doch eigentlich nur die Reduktion hervorrufen sollte, die Farbenabweichungen nach sich zieht.

Besonders interessant waren die Resultate derjenigen Versuche, welche unter Verwendung von Hydrazinhydrat<sup>1</sup> bei wechselnden Konzentrationen und bei Gegenwart von Gummi arabicum erhalten wurden. Wir gingen von einer reinen Silbernitratlösung — 1 : 1000 — aus, vermischten diese mit Gummilösung — 1 : 100 — und mit Wasser in folgenden Verhältnissen:

1.	100 ccm	AgNO <sub>3</sub> -Lösung,	50 ccm	Gummilösung,	50 ccm	Wasser,
2.	25 „	AgNO <sub>3</sub> - „	50 „	„	125 „	„
3.	10 „	AgNO <sub>3</sub> - „	50 „	„	140 „	„
4.	5 „	AgNO <sub>3</sub> - „	50 „	„	145 „	„
5.	1½ „	AgNO <sub>3</sub> - „	50 „	„	148.5 „	„

und reduzierten diese Lösungen mit verdünntem Hydrazinhydrat — 1 : 2000.

Nachdem die Bildung des Hydrosols erfolgt war, — die Reduktion verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur äußerst leicht und glatt — wurden die einzelnen Flüssigkeitsmengen in Pergamentpapiersäcken, welche vorher längere Zeit in reinem Wasser gelegen hatten, der Dialyse ausgiebig unterworfen und zeigten sich im gereinigten Zustande unbegrenzt haltbar; weder während der Dialyse, noch auch während 3 Monate langen Stehens der Sole konnte die geringste Sedimentation bemerkt werden. Auch ließen sich diese gereinigten Flüssigkeiten bei vorsichtigem Eindampfen stark konzentrieren, ohne Zersetzung zu erleiden und durch Eindunsten im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure in dunkelgefärbte, glasartige, feste Sole überführen, welche sich in lauwarmem Wasser wieder vollständig lösen. Wie es nicht anders zu erwarten war, wurden auch diese Hydrosole sämtlich durch Schütteln mit Tierkohle oder mit Baryumsulfat vollständig zerstört.

Hochinteressant waren die verschiedenen Färbungen, welche diese Hydrosole je nach der ursprünglich vorhandenen Konzentration folgendermaßen zeigten: (S. Tab. S. 80.)

Nach den Gehaltsbestimmungen besaßen diese Hydrosole beinahe den nach der theoretischen Berechnung zu erwartenden Gehalt an Silber, nämlich durchschnittlich 94.6 %; der geringe Verlust ist

<sup>1</sup> Vergl. A. GUTHRIE, *Z. anorg. Chem.* 32, 347.

Lösung von 200 ccm, enthaltend $\text{AgNO}_3$ - Lösung 1 : 1000	Farbe im reflektierten Lichte	Farbe im durchfallenden Lichte
100 ccm	dunkelolivengrün	braunrot
25 „	olivengrün	rot
10 „	bräunlich	dunkelviolet
5 „	grau	violet
$1\frac{1}{2}$ „	schwach grau, erscheint trüb	in dicken Schichten schwach violet

darauf zurückzuführen, daß die Sole aus Zweckmäßigkeitsgründen sehr bald nach Zusatz des Reduktionsmittels der Dialyse unterworfen wurden, und daß daher geringe Mengen der nicht angegriffenen Silbernitratlösungen durch die Membrane in das Außenwasser diffundierten: tatsächlich konnte auch im Diffusat Silbernitrat nachgewiesen werden.

Was nun noch die Verwendung anderer Reduktionsmittel anbetrifft, so ist bei den von uns gewählten Versuchsbedingungen Ameisensäure ebensowenig brauchbar, als Hydroperoxyd.

Eine eigentümliche Färbung zeigte das durch Reduktion ammoniakalischer Silberlösung mittels schwefelsauren Phenylhydrazin erhaltene Hydrosol; im auffallenden Lichte erschien es nämlich, nachdem es durch Dialyse vollständig gereinigt war, schwarz, im durchfallenden Lichte dagegen dunkelgrün gefärbt; ein Umstand, der, wie BLAKE bereits an anderer Stelle ausgeführt hat, vielleicht darauf zurückzuführen ist, daß sich nebeneinander gleichzeitig „blaues“ und „gelbes Silber“ gebildet hat. Daß man es aber auch hier mit einem Kolloide zu tun hat, zeigt sich aus seinem ganzen Verhalten.

Unterphosphorige Säure<sup>1</sup> erzeugte in der Lösung, welche vorher mit Gummi arabicum in der üblichen Weise versetzt war, zunächst eine hellbraune Färbung, welche mit der Zeit dunkelbraun und dann tiefrot wurde. Wurde nun diese Flüssigkeit langsam zum Sieden erhitzt, so nahm sie zunächst wieder eine tiefbraune, schließlich aber olivengrüne Färbung an — im durchfallenden Lichte erschien sie prächtig tiefrot — und diese Farbe behielt nun das Kolloid, welches alle anderen typischen Eigenschaften der Hydrosole zeigte, auch bei, nachdem es durch Dialyse gereinigt worden war.

<sup>1</sup> Vergl. A. GUTBIER, *Z. anorg. Chem.* **32**, 347.

Erlangen, Chem. Laboratorium der kgl. Universität, 20. März 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. März 1905.

## Zum Valenzbegriff.

Von

J. BILLITZER.

Unter diesem Titel wenden sich die Herren R. ABEGG und W. HINRICHSSEN<sup>1</sup> gegen eine von mir a. a. O.<sup>2</sup> publizierte Abhandlung, indem sie mir vorwerfen, den Begriff der Affinität mit dem Valenzbegriffe verwechselt zu haben. Ohne näher auf die Erörterungen dieser Herren eingehen zu wollen, möchte ich doch zur Richtigstellung und um weiteren Missverständnissen vorzubeugen, betonen, daß ich einen Unterschied zwischen Gesamtaffinität und Valenzaaffinität mache. Die Gesamtaffinität ist die Summe aller Valenzaaffinitäten, doch sind die Aenderungen der einzelnen Valenzaaffinitäten durchaus nicht dieselben wie die der Gesamtaffinität. Es ist im Gegenteil recht wohl denkbar, daß eine oder mehrere Valenzaaffinitäten abnehmen oder verschwinden, während die Gesamtaffinität sogar zunimmt! Die Affinitätsbetrachtungen, die ich aber herangezogen habe, betreffen die Valenzaaffinitäten, und nach wie vor kann ich es nicht für angemessen halten, dort von einer Fortexistenz von Valenzen sprechen, wo ihre Affinität verschwindet. Man könnte ja sagen, die Valenz wäre in diesen Gebieten latent, dies wäre aber auch eben nicht mehr als ein Wort. Die Gesamtaffinität kann gleichwohl sehr beträchtlich geblieben sein. Wo aber die Gesamtaffinität null wird, hat die Valenz keine Bedeutung mehr.

Wenn die Herren R. ABEGG und W. HINRICHSSEN erklären, daß ihres Erachtens der Valenzbegriff ohne die Atomtheorie nicht bestehen kann (l. c. S. 124) so treffen sie allerdings den Kernpunkt unserer Meinungsverschiedenheit, weil sie damit die Valenz als in-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 43, 122.

<sup>2</sup> *Wiener Monatshefte* 25, 391.



variable Atomeigenschaft bezeichnen, ihrer Meinung kann ich mich aber durchaus nicht anschließen; denn es scheint mir, als ginge die Valenztheorie aus dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen durch Hinzunahme der Erscheinung hervor, daß jedes chemische Element nur in einigen bestimmten Gewichtsverhältnissen mit einem anderen Elemente unter Bildung eines chemischen Individuums zusammentritt. Wie aber das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen ohne Verwendung des Atombegriffs abgeleitet werden kann, was wohl zuerst F. WALD und kürzlich in besonders klarer Weise W. OSTWALD (in seiner Faradayvorlesung) dargelegt haben, ist auch die Valenztheorie unabhängig von jeder Atomvorstellung. Daß man sogar noch viel weiter gehen kann, daß auch unsere chemischen Konstitutions- und Raumformeln unabhängig sind vom Atombegriffe, werde ich demnächst a. a. O. ausführen.

*Wien, Februar 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. März 1905.

Nachschrift der Redaktion. Die Herren ABEGG und HINRICHSSEN, denen die obige Entgegnung in Korrektur vorgelegen hat, legen zwar Wert darauf festzustellen, daß sie mit Herrn BILLITZER nach wie vor verschiedener Meinung sind, verzichten aber auf eine Fortsetzung der Diskussion.

Redaktion der Z. anorg. Chem.

## Die Metazinnsäure und Metazirkonsäure.

Von

J. M. VAN BEMMELEN.

In seiner letzten Abhandlung hat Herr RUDOLF RUER<sup>1</sup> die Bereitung einer kolloidalen Metazirkonsäure und die Eigenschaften derselben beschrieben und angezeigt, daß sie zu dem bekannten Zirkonhydroxyd (besser Hydrogel von  $\text{ZrO}_2$ ) in demselben Verhältnis steht, wie die sogenannte Metazinnsäure zu der Zinnsäure. Für die Zusammensetzung hat er gefunden:

bei gewöhnlicher Temperatur in vacuo über Schwefelsäure getrocknet  
(in zwei Analysen) . . . Auf 1 Mol.  $\text{ZrO}_2$  . . .  $0.9\text{H}_2\text{O}$  und  $0.99\text{H}_2\text{O}$   
bei  $100^\circ$  . . . . . „ 1 „  $\text{ZrO}_2$  . . .  $0.63$  und  $0.65\text{H}_2\text{O}$

also bei  $100^\circ$   $(\text{ZrO}_2)^3 (\text{H}_2\text{O})^2$ .

Sie war bereitet durch Zersetzung ihrer Verbindung mit Salzsäure (in kolloidaler wässriger Lösung, also als Sol) mittels Ammoniak und Auswaschung des Niederschlags. Es kommt mir vor, daß diese Zusammensetzung nur eine zufällige ist, weil der Wassergehalt vermutlich mehr oder weniger kontinuierlich abhängig ist von Wasserdampfdruck, Temperatur und von Modifikationen, welche die Metazirkonsäure noch erfahren kann. Das gilt auch für die Zusammensetzung ihrer Verbindung mit Salzsäure, welche Herr RUER fand:

Über Schwefelsäure und Kali getrocknet . . . . .  $\text{ZrO}_2 \cdot 0.20^5 \text{HCl}$

(in 4 Analysen  $0.2-0.21$ ). Diese Verbindung muß noch ungefähr  $8\%$  Wasser enthalten, welche ich auf  $0.6$  Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  berechne, also

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 43 (1905), 282.

fast soviel als die Metazirkonsäure selbst enthält. Die Menge von 0.2 Mol. HCl ist die Salzsäure, welche unter den Umständen der Bereitung noch zurückgehalten ist, und bei der gewöhnlichen Temperatur keine Dampfspannung mehr besitzt. Übrigens muß die Menge Salzsäure, welche durch die Metazirkonsäure gebunden (absorbiert) wird, abhängig sein von der Konzentration der Salzsäure in der umgebenden Flüssigkeit oder Dampf, von der Temperatur, und von den Modifikationen die sie erfahren hat, weil die Verbindung zweifellos eine Absorptionsverbindung ist.<sup>1</sup>

In allen diesen Hinsichten muß die Metazirkonsäure wohl mit der Metazinnsäure übereinkommen. Herr RÜER bemerkt, daß ich schon in 1888 die kolloidale Natur der Metazinnsäure angezeigt habe; jedoch, daß diese Ansicht nicht durchgedrungen scheint, wohl aus dem Grunde, weil ich alle bei der Zinnsäureisomerie beobachteten Tatsachen durch die Annahme einer graduellen Änderung des Kolloids der gewöhnlichen Zinnsäure erklären wollte und weil eine solche Erklärung doch wohl nicht allen beobachteten Tatsachen genügend Rechnung tragen konnte.

Ich bringe in Erinnerung erstens: daß ich den Wassergehalt der Metazinnsäure abhängig gefunden habe von Wasserdampfdruck, Temperatur und Modifikationen, und daß ich von ihrer Absorptionsverbindung mit Schwefelsäure und Salzsäure die Kurven schon in 1880<sup>2</sup> und 1900<sup>3</sup> veröffentlicht habe. Diese Kurven zeigen an, wie die Zusammensetzung (bei  $\pm 15^\circ$ ) kontinuierlich von der Konzentration der anwesenden Lösung an Salzsäure abhängig ist. Zweitens, daß die Zusammensetzung sowohl für Wasser allein, wie für Salzsäure und für Schwefelsäure geändert wird, wenn die Metazinnsäure in ihrer graduellen Änderung weiter fortgeschritten und also dichter geworden ist. Ich habe darum Zinnsäure und Metazinnsäure nicht als zwei Isomeren im gewöhnlichen Sinne betrachtet. Die Präparate, welche ENGEL später als Verbindungen von Zinnsäure und Metazinnsäure mit Salzsäure in multiplen Proportionen (Chloriden) beschrieben hat, habe ich dann auch als Absorptionsverbindungen in unbestimmten Verhältnissen betrachtet. Weiter mache ich auf eine Arbeit von E. BIRON aufmerksam (Chem. Centrbl. 18. Jan. 1905 S. 142), welche auf Grund seiner Untersuchungen und der Arbeiten

<sup>1</sup> Es erfreut mich, daß Herr RÜER diese Ansicht als die meist wahrscheinliche achtet und auch Absorptionsverbindungen annimmt.

<sup>2</sup> Journ. prakt. Chem. 23, 350. S. auch Landw. Vers.-Stat. 35 (1888), 96.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 23, 111.



von v. BEMMELEN, L. VIGNON u. a. zu den Schlüssen kommt: Die  $\alpha$ -Zinnsäure gibt eine ununterbrochene Reihe von Modifikationen der  $\beta$ -Zinnsäure, die sich voneinander durch den verschiedenen Kondensationsgrad unterscheiden. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die verschiedenen Modifikationen der  $\beta$ -Zinnsäure erhält man Oxychloride von unbestimmter Zusammensetzung und mit einem größeren oder geringeren Chlorgehalt, entsprechend dem Kondensationsgrad der  $\beta$ -Säure. Diese Oxychloride zeigen bei starker Verschiedenheit in der Zusammensetzung so verschiedene Eigenschaften, daß ihre qualitative Unterscheidung möglich wird — wie es z. B. bei dem Meta- und Parazinnchlorid von ENGEL der Fall ist.

BIRON hat also meine Ansicht und meine Versuche über die graduelle Änderung der Zinnsäure in Metazinnsäure bestätigt. Wenn Herr RUER mir die kleine Arbeit überlassen will, wünsche ich die Abhängigkeit der Metazirkonsäure in ihrem Wasser- und Salzsäuregehalt von Druck und Temperatur zu untersuchen.

*Leiden, März 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. März 1905.

## Über die Reindarstellung des Praseodyms.

Entgegnung an Herrn R. J. Meyer.

Von

CHARLES BASKERVILLE.

In einer hochinteressanten Arbeit über „Die Reindarstellung der Ceriterden mit Hilfe ihrer Alkalidoppelkarbonate“ erörterte Herr R. J. MEYER<sup>1</sup> die von mir und TURRENTINE<sup>2</sup> ausgearbeitete Methode zur Herstellung von reinen Praseodymiumsalzen. Auf Grund nur eines Versuches sagt er in seiner Zusammenfassung (Seite 125): „Die Abscheidung reinen Praseodyms aus einer Lösung von Zitronensäure nach den Angaben von BASKERVILLE und TURRENTINE<sup>2</sup> gelang nicht“.

Ich möchte hiergegen anführen, daß die von uns beschriebene Arbeitsweise etwa fünfzigmal von Studierenden mit Erfolg benutzt wurde. Freilich habe ich verschiedentlich beobachtet, daß beim ersten Male, wie bei R. J. MEYER, der Versuch fehlschlug. Doch gelang der Prozeß bei einiger Übung unter genauer Einhaltung der Bedingungen ohne irgend welche Schwierigkeit. Ein einziger Versuch mit negativem Erfolg beweist daher nichts gegen die Brauchbarkeit der Methode.

Vielleicht ist es angebracht, auf die von uns erprobten Arbeitsbedingungen näher einzugehen. Das Praseodymhydroxyd muß sofort nach der Fällung vollkommen ammoniakfrei gewaschen werden. Dadurch wird die Bildung von in Zitronensäure schwer löslichem kolloidalem Hydroxyd fast völlig verhindert. Das Hydroxyd wird dann in eine konzentrierte Lösung von Zitronensäure eingetragen, wobei das erstere im Überschuß gehalten werden muß. Die Flüssigkeit mitsamt dem suspendierten Hydroxyd wird nun 1—2 Stunden bei etwa 20° geschüttelt oder mit Hilfe eines Motors kräftig gerührt. Darauf filtriert man so rasch wie möglich den ungelösten Rückstand ab, wobei sich die Anwendung der Filtrierflaschen aus unglasiertem Porzellan als äußerst praktisch erwiesen hat. Die lauchgrüne Lösung scheidet beim Erhitzen sofort das grünliche Ziträt aus, das sich bei der Prüfung mit Hilfe des Bogenspektrums als vollkommen frei von Lanthan erwies.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 97.

<sup>2</sup> *Journ. Am. Chem. Soc.* **26** (1904), 46.

*Chem. Laboratorium des College of the City of New York, 16. März 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 27. März 1905.

## Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit.

Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von H. Grossmann.

Von

ALEXANDER BATĚK.

Zu der Arbeit von H. GROSSMANN, „Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit“<sup>1</sup>, erlaube ich mir mitzuteilen, daß ich bereits im Jahre 1902 die Einwirkung von Schwefeldioxyd, von welcher auf der Seite 234 die Rede ist, zur Trennung der edlen Erden der Ceritgruppe benutzt habe. Meine Arbeit „Über die Einwirkung des Schwefeldioxyds auf basische Sulfate der Edelerden der Ceritgruppe“, wurde am 2. Mai 1902 der böhmischen Akademie der Wissenschaften in Prag vorgelegt.<sup>2</sup>

Ich benutzte zur Trennung die basischen Sulfate nach der Methode BUNSEN-BRAUNER suspendiert in Wasser, führte in dieselben im lebhaften Strom 2 Stunden Schwefeldioxyd ein. Das Filtrat verwandelte ich wieder in basisches Sulfat und nach viermaliger Wiederholung erhielt ich ein Sulfat, welches von Di praktisch frei war.

Indem ich in bezug auf Einzelheiten auf die erwähnte Arbeit hinweise, möchte ich doch die Zusammenfassung der Hauptergebnisse nicht unerwähnt lassen, da diese Arbeit in deutscher Sprache noch nicht veröffentlicht wurde.

Durch fortschreitende Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die nach der Methode BUNSEN-BRAUNER ausgeschiedenen basischen Sulfate der Ceritgruppe, entstehen Fraktionen, die sich unterscheiden:

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 44, 229.

<sup>2</sup> Rozpravy roč. 11, tř. II, čís. 20.



1. durch die Farbe der Sulfate; die ersten Fraktionen sind von Didym gefärbt, die letzten farblos;

2. durch die Farbe der Oxyde; die ersten Oxyde sind dunkelrot, die Farbe der letzteren nähert sich der weissen;

3. durch das Absorptionsspektrum, welches bei den ersten Fraktionen leicht wahrnehmbar ist, bei den letzten verschwindet;

4. durch das Atomgewicht, welches während der Arbeit von 141.54 bis unter 140.24 gesunken ist.

Es ist ersichtlich, dass man durch diese Methode die stark basischen basischen Neodym- und Praseodymsulfate von dem weniger basischen basischen Cersulfat trennen kann, da sich die ersteren durch Schwefeldioxyd leichter in leichtlösliche normale Sulfate verwandeln als der letztere.

*Pilsen, 3. April 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1905.

## Über einige Salze des Ceriums.

Von

HERMANN WOLFF.

Mit 3 Figuren im Text.

Für die Reindarstellung von Cerverbindungen fällt den Doppelsalzen Ceriammoniumnitrat, Ceroammoniumnitrat, Ceroammoniumsulfat eine wichtige Rolle zu.

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Eigenschaften, vor allem den Löslichkeitsverhältnissen dieser Körper.

In einem zweiten Teile habe ich einige Ceriumsalze organischer Säuren untersucht.

### Darstellung eines reinen Cerpräparates.

Zur Darstellung eines reinen, als Ausgangsprodukt für die nachfolgenden Versuche dienenden Cerpräparates machte ich von der Methode AUER VON WELSBACHS, welche sich nach verschiedenen anderen Trennungsversuchen als die beste bewährte, Gebrauch. Dieselbe beruht auf der Abscheidung des Cers als Ceriammoniumnitrat.

Die Oxydation des Ceriums blieb mir dadurch erspart, daß dasselbe in der Form der höheren Oxydationsstufe gegenwärtig im Handel zu erlangen ist. Das mir zur Verfügung stehende Material war ein mit noch anderen Ceritmetallen verunreinigtes Cerdioxydhydrat der Firma „Dr. G. P. Drossbach, Chemische Fabrik, Freiberg in Sachsen“.

Zwei Kilogramm des im Mörser fein zerriebenen Materials wurden mit verdünnter Salpetersäure übergossen und damit über Nacht hingestellt. Dadurch wurden neben dem kleinen Gehalt an Kalk und Eisen, Lanthan-, Didym- und Ytteriterden im wesentlichen schon

herausgezogen. Mit Oxalsäure gefällt, gab dieser Auszug einen durch Didym stark rosa gefärbten Niederschlag der gemengten Oxalate.

Das bei der Behandlung mit verdünnter Salpetersäure zum allergrößten Teile zurückgebliebene Cerdioxydhydrat wurde nun mit konzentrierter Salpetersäure übergossen. Die zuerst langsam verlaufende Reaktion entwickelt bald so viel Wärme, daß dieselbe spontan mit großer Geschwindigkeit zu Ende geht. Die resultierende tiefrote Lösung wurde eingedampft, das Eindampfen aber abgebrochen, ehe völlige Sirupdicke erreicht war.

Das zeitige Abbrechen des Eindampfens erwies sich als notwendig für die nun vorzunehmende Ausfällung von basischem Cerinitrat mittels einer großen Menge heißen Wassers. War nämlich die salpetersaure Lösung zu stark eingedampft, so fiel in einigen Fällen mit Wasser nicht eine Spur basischen Salzes, sondern es resultierte beim Eintragen des dicken Sirups in Wasser lediglich eine klare, nur schwach gelb gefärbte Lösung, die auch beim Eindampfen kein basisches Salz ausfallen liefs. Bei völligem Abdampfen des Wassers hinterblieben hellgelbe Krusten, von denen konzentrierte Salpetersäure nur ganz unbedeutende Mengen zu einer kaum gefärbten Lösung aufnahm. Nachdem diese Krusten mit konzentrierter Salpetersäure monatelang in Berührung geblieben waren, hatte sich eine vollkommene Umwandlung derselben vollzogen. Der vorher fast unlösliche Abdampfrückstand war nach Verlauf von Monaten spielend löslich geworden, sowohl in reinem Wasser, wie auch in konzentrierter Salpetersäure. Die vorher anscheinend amorphen Krusten hatten sich, wie das Mikroskop zeigte, in farblose Nadeln umgewandelt. Nach dem Abfiltrieren erwiesen sie sich als sehr zerfließlich und dürften demnach identisch sein mit dem Körper  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , von dem MARIGNAC<sup>1</sup> angibt, daß seine Kristallstruktur wegen seiner Zerfließlichkeit nicht messend bestimmt werden könne.

War jedoch die salpetersaure Lösung des Cerdioxydhydrats nicht zu stark eingedampft, so lieferte sie mit einem großen Überschuß kochenden Wassers eine reichliche Fällung basischen Cerinitrats, welches als gelbe schleimige Masse auf Filtern gesammelt, gut ausgewaschen und darauf in konzentrierter Salpetersäure gelöst wurde.

<sup>1</sup> MARIGNAC, *Ann. Chim. Phys.* [4] 30 (1873), 62.



Die Analyse der Lösung zeigte, daß nicht alles vorhandene Cer in der höheren Oxydationsstufe verblieben, sondern ein kleiner Teil zu Cerosalz reduziert war. Es fanden sich auf je 1 Gramm-atom vierwertigen Cers 0.13 Grammatome in der dreiwertigen Stufe. Ich ermittelte dies dadurch, daß ich die Titration des Cer mit Wasserstoffsuperoxydlösung einmal nach vorausgegangener Behandlung mit Ammoniumpersulfat, das andere Mal ohne solche vornahm. Die Reduktion der salpetersauren Lösung schreitet beim Eindampfen immer weiter fort, und auch aus diesem Grunde ist das zeitige Abbrechen des Eindampfens der Cerinitratlösung vor dem Fällen mit Wasser zur Erzielung einer guten Ausbeute an reinem Cer von großer Wichtigkeit. Denn das bereits reduzierte Cer entzieht sich der Ausfällung mit Wasser.

Auf die genannte Art und Weise gewann ich aus 2 kg rohen Cerdioxydhydrats, welche, wenn völlig rein, ca. 1350 g metallischen Cers enthalten müßten, nach dem analytischen Befund eine Lösung von 567 g annähernd reinen Cermetalls. Diese stark salpetersaure Lösung wurde nun zur weiteren Reinigung nach AUER VON WELSBACHS Angaben<sup>1</sup> mit einer solchen Menge Ammoniumnitrat versetzt, daß auf 1 Atom Cer 2 Moleküle Ammonium kamen, und dann so weit eingedampft, daß eben Kristalle zu erscheinen begannen. Eiskühlung beförderte die weitere Kristallisation.

Nachdem das feine Kristallmehl noch mehrere Male unter gleichen Bedingungen umkristallisiert war, ergab sich schließlich ein Präparat, dessen wässrige Lösung in ziemlich starker Schicht keine für Didym charakteristischen Absorptionslinien mehr zeigte. Dieses Ceriammoniumnitrat wurde als Ausgangsmaterial für die Darstellung auch der anderen Cersalze benutzt.

### Versuchsanordnung.

**Analytische Methoden.** Über die Ausführung der Analysen sei folgendes bemerkt:

Die Bestimmung des Cers in den beschriebenen Körpern wurde in verschiedener Weise vorgenommen. Bei denjenigen Salzen, welche außer Cerium nur flüchtige Säuren enthielten, gelangte man in vielen Fällen durch einfaches Verglühen der Substanz und Wägen des entstandenen Cerdioxyds zum Ziel. Bei Nitraten versagt diese Methode, weil die Substanz leicht so lebhaft verknistert, daß

<sup>1</sup> AUER V. WELSBACH, *Monatshefte* 5 (1884), 508.

erhebliche Verluste entstehen. Bei diesen wurde das Cer nach der eleganten Methode von v. KNORRE<sup>1</sup> durch Titration bestimmt. Man oxydiert das Cer in schwefelsaurer Lösung mit Ammoniumpersulfat zu gelbem Cerisulfat, kocht, bis alles überschüssige Persulfat zerstört ist, und titriert mit Wasserstoffsuperoxydlösung bestimmten Gehaltes. Hierdurch wird in der Lösung gelbes Cerisulfat zu farblosem Cerosulfat reduziert. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Die Bestimmung des Ammoniaks in den untersuchten Cerammoniumsalzen erfolgte in gewöhnlicher Art durch Austreiben desselben mit Kalilauge und Rücktitrierung der nicht abgesättigten Normalsäure in der Vorlage.

Die Wasserbestimmung konnte in einigen Fällen durch Austreiben desselben im Trockenschrank vorgenommen werden; bei manchen Salzen tritt jedoch in höherer Temperatur Zersetzung ein, und die Verflüchtigung des Wassers mußte durch längeres Stehenlassen im Vakuum über Schwefelsäure erfolgen.

Löslichkeitsbestimmungen. Zur Gewinnung einer gesättigten Lösung wurde das Salz in einem Zylinder mit Wasser bei der gewünschten Temperatur mit Hilfe eines schraubenförmigen Rührers nach MEYERHOFFER und SANNDERS<sup>2</sup> oder eines solchen von WITT, ca. 5 Stunden lang gerührt. Ein OSTWALDScher Thermostat, dessen Wasserspiegel bei höheren Temperaturen mit einer Ölschicht bedeckt war, erlaubte in Verbindung mit einem Toluolregulator für den Gaszufluß die Temperatur bis auf ca. 0.1° konstant zu halten. An den Thermometerablesungen wurden die Korrekturen für den herausragenden Faden nach einer von E. RIMBACH<sup>3</sup> gegebenen empirischen Tabelle angebracht. Die Entnahme der gesättigten Lösung aus dem Rührzylinder geschah in einigen Fällen nach einer von VAN'T HOFF<sup>4</sup> beschriebenen Vorrichtung. Ein im Thermostaten befindliches, vorher gewogenes Gläschen füllt sich nach Lüften eines am Boden des Rührzylinders angebrachten Verschlusses mit der gesättigten Lösung. In anderen Fällen, besonders bei der Untersuchung schwerer löslicher Körper, wo ein größerer Rührzylinder

<sup>1</sup> v. KNORRE, *Zeitschr. angew. Chem.* 1897, 685—688 und 717—725.

<sup>2</sup> MEYERHOFFER und SANNDERS, *Zeitschr. phys. Chem.* 28 (1899), 464.

<sup>3</sup> RIMBACH, *Zeitschr. f. Instrumentenk.* 1890.

<sup>4</sup> VAN'T HOFF, *Vorlesungen über theoretische Chemie I*, S. 24.

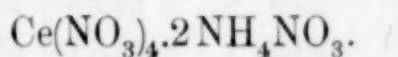


angewandt werden mußte, entnahm ich die gesättigte Lösung mit einer LANDOLTSchen Wägepipette.

War auf die eine oder andere Weise eine gewisse Menge der gesättigten Lösung dem Rührzylinder entnommen, so wurde dieselbe abgewogen und ihr Gehalt am gelösten Körper je nach den Umständen durch Verdampfen und Wägen des Rückstandes oder durch Titration des in der Lösung befindlichen Cers bestimmt.

Die Zahl  $P$  bedeutet im folgenden, wie üblich, den Prozentgehalt der gesättigten Lösung an kristallwasserfreiem Salze, die Zahl  $S$  die von 100 g Wasser aufgenommene Menge wasserfreien Salzes.

#### Ceriammoniumnitrat.



Das Salz wurde zuerst von HOLZMANN<sup>1</sup> dargestellt, der ihm die Formel  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  beilegte. Später zeigten MEYER und JAKOBY<sup>2</sup>, daß dasselbe aus Salpetersäure wie aus reinem Wasser kristallwasserfrei sich ausscheidet, aber allerdings ziemlich hygroskopisch ist. Dasselbe gilt für die entsprechende Cerkaliumverbindung. Ein analoges Thorammoniumnitrat kristallisiert ebenfalls wasserfrei. Neben letzterem existiert aber noch ein Thorammoniumnitrat von der Zusammensetzung  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Eine genauere Untersuchung des Ceriammoniumnitrat in Berührung mit Wasser bietet in zweierlei Hinsicht Interesse. Einmal benutzt man dieses Salz in den meisten Fällen zur exakten Trennung des Cers von den anderen seltenen Erden; dann auch konnte durch entsprechende Versuche der Frage näher getreten werden, ob etwa auch das Cerium bei gewissen Temperaturen ein dem Thoriumammoniumnitrat  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  analog zusammengesetztes Doppelsalz bildet.

Indem zu den Versuchen verwendeten Salze wurde zunächst das Verhältnis des Ammoniaks zum Cer ermittelt. Es fand sich in einem ersten Versuche: Amm.: Cer = 2.03 : 1, in einem zweiten Versuche: Amm.: Cer = 2.08 : 1.

Die Resultate der Löslichkeitsbestimmungen des Ceriammoniumnitrats sind aus der beigefügten Tabelle zu ersehen. Die bei jedem Versuche dem Rührzylinder entnommene, abgewogene Lösung füllte

<sup>1</sup> HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* 84 (1864).

<sup>2</sup> MEYER und JAKOBY, *Z. anorg. Chem.* 27, 368.



ich auf 250 ccm auf und ermittelte in abpipettierten Mengen dieser verdünnten Lösung den Cer- und Ammoniakgehalt nach dem oben beschriebenen Verfahren. Aus den gefundenen Werten ergaben sich so die Zahlen *P* und *S* der Tabelle.

Löslichkeit von  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
<i>t</i> °	In 100 Gewichts- teilen Lösung Gewichtsteile		Atom- verhältnis $\text{NH}_4 : \text{Ce}$	<i>P</i>				<i>S</i>
	$\text{NH}_4$	Ce		gefunden aus Spalte II	gefunden aus Spalte III	Mittel	aus Glei- chung 1	
25.00	4.065	15.16	2.08 : 1	59.65	57.32	58.49	59.11	140.9
35.2	4.278	16.08	2.06 : 1	62.77	60.81	61.79	61.51	161.7
35.2	4.268	16.117	2.06 : 1	62.63	60.96	61.79	61.51	161.7
45.3	4.489	16.695	2.08 : 1	65.86	63.15	64.51	63.62	174.9
64.5	4.625	$\left\{ \begin{array}{l} 17.401 \text{ Ce} \\ 15.034 \text{ Ce}^{\text{IV}} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4 : \text{Ce} = \\ 2.06 : 1 \\ \text{NH}_4 : \text{Ce}^{\text{IV}} = \\ 2.39 : 1 \end{array} \right.$	67.86	Aus Ce 65.82	66.84	67.06	201.6
85.60	4.778	$\left\{ \begin{array}{l} 18.158 \text{ Ce} \\ 15.79 \text{ Ce}^{\text{IV}} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4 : \text{Ce} = \\ 2.04 : 1 \\ \text{NH}_4 : \text{Ce}^{\text{IV}} = \\ 2.34 : 1 \end{array} \right.$	70.11	68.68	69.40	69.42	226.8
122	6.117	$\left\{ \begin{array}{l} 22.82 \text{ Ce} \\ 16.22 \text{ Ce}^{\text{IV}} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_4 : \text{Ce} = \\ 2.08 : 1 \\ \text{NH}_4 : \text{Ce}^{\text{IV}} = \\ 2.95 : 1 \end{array} \right.$	89.74	86.32	88.03		735.4

Beide Zahlenreihen fallen naturgemäß etwas verschieden aus, je nachdem sie aus dem Ammoniak- oder Cergehalt der gesättigten Lösung abgeleitet wurden. Die Mittelwerte aus diesen Bestimmungen finden sich in Spalte VII. Graphisch aufgetragen, ergeben sie für die Löslichkeit als Funktion der Temperatur nachfolgende Kurve.

(S. Fig. 1, S. 95.)

Den Gang dieser Kurve drückt die folgende für das Temperaturintervall von 25—85° gültige Interpolationsformel aus:

$$P_{25}^{85} = 52.07 + 0.314 t - 0.0013 t^2.$$

Den Grad der Übereinstimmung der mit Hilfe der Formel ermittelten *P*-Werte mit den experimentell gefundenen erkennt man aus Spalte VIII. Die Werte für *S* endlich sind aus den Mittelwerten der *P* hergeleitet.

Wie die Form der Gleichung und die graphische Darstellung der Beobachtungen zeigt, steigt die Löslichkeit mit der Temperatur ziemlich stark. Ebenso ergibt sich aus den Zahlen der Tafel, daß innerhalb des ganzen Temperaturgebietes eine Änderung des Atomverhältnisses  $\text{NH}_4 : \text{Ce}$  in der gesättigten, mit Bodenkörper in Berührung befindlichen Lösung nicht eintritt. Ein dem Thor-

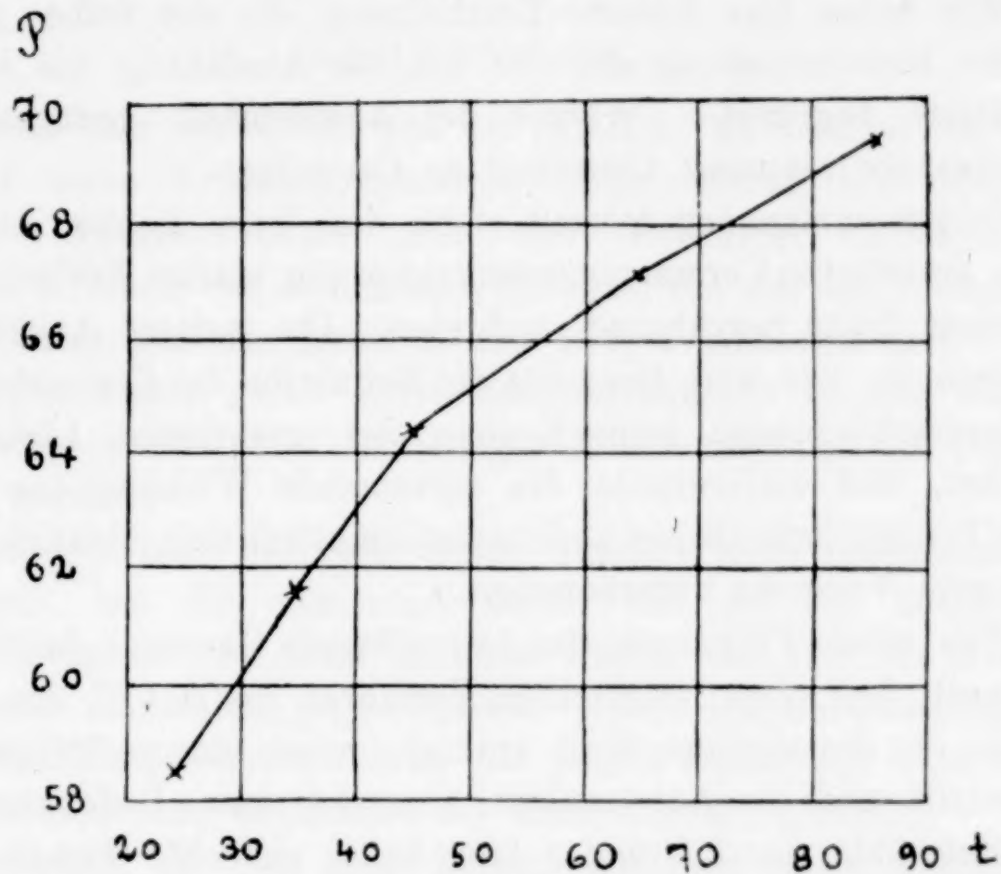


Fig. 1

ammoniumnitrat von der Zusammensetzung  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  entsprechendes Cersalz ist also innerhalb des durchforschten Temperaturintervalles kaum existenzfähig.

Wohl beobachtet man oberhalb  $60^\circ$  eine partielle Reduktion von Cerisalz zu Cerosalz. Es wurde dies dadurch festgestellt, daß das Cer in verschiedenen Proben der gesättigten Lösung das eine Mal ohne vorherige Behandlung mit Persulfat, das andere Mal nach solcher titriert wurde.

Das Verhältnis des gesamten Cers zum Ammonium blieb nach diesen Bestimmungen bis zur Siedegrenze konstant, das Verhältnis des vierwertigen Cers zum Ammonium, aber nahm bei höheren Temperaturen stetig ab. An der Siedegrenze  $122^\circ$  steigt das Verhältnis des Ammoniuns zum vierwertigen Cer auf ca. 3:1.

Infolge dieses Umstandes können sich die aus dem Gesamt-

cergehalt berechneten *P*-Werte mit den auf das Salz des vierwertigen Cer bezogenen nicht vollständig decken. Diese Differenz ist bei niederen Temperaturen ganz geringfügig, wird erst merklich bei etwa 60° und bei der Siedegrenze besteht die gelöste Substanz aus einem Gemenge von Ceri- und Ceroverbindung in einem mit der Dauer des Siedens wechselnden Verhältnis.

Wir haben hier dieselbe Erscheinung, die uns früher gelegentlich der Reindarstellung des Cer bei der Ausfällung des basischen Cerinitrats begegnete: Wärme bei Abwesenheit genügend freier Salpetersäure reduziert Cerinitrat zu Ceronitrat.

In Zusammenhang hiermit steht, daß beim Kochen einer neutralen gesättigten Ceriammoniumnitratlösung starke Trübungen, von basischem Salze herrührend, auftreten. Um weitere Anhalte dafür zu gewinnen, wie weit einerseits die Reduktion der Cerverbindungen zu Ceroverbindungen beim Kochen der gesättigten Lösung fortschreitet, und andererseits die zersetzende Wirkung des Wassers auf in Lösung befindliches Ceriammoniumnitrat sich betätigt, wurden noch zwei Versuche unternommen.

Von einem Präparate, das in trockenem Zustande bei der Analyse nach dem oben mitgeteilten Verfahren nur 1.1 % des Gesamtcers in der dreiwertigen Stufe enthielt, wurde eine gesättigte Lösung hergestellt und in Anwesenheit überschüssigen Bodenkörpers am Rückflusskühler ca. 3 Stunden lang heftig gekocht. Ermittelte man sodann in gleicher Weise, wieviel Prozent des gesamten Cers jetzt in der klaren Lösung als Cerosalz vorhanden war, so fanden sich 9.8 % des Gesamtcers als  $\text{Ce}^{\text{III}}$ .

Ausscheidungen basischen Salzes wurden hierbei kaum beobachtet. Wohl aber schied eine klare, mäßig konzentrierte Lösung von Ceriammoniumnitrat, wenn dieselbe im geschlossenen Rohre während 6 Stunden im Bombenofen auf 136° erhitzt wurde, reichliche Mengen basischen Salzes ab, von demselben Aussehen, wie das durch Fällung von salpetersaurer Cerinitratlösung mit Wasser zu erhaltende.

Übrigens erleiden verdünnte Lösungen von Ceriammoniumnitrat auch nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur eine Veränderung, die auf die Bildung kolloidal gelösten Cerdioxyds zurückgeführt werden muß. Die anfänglich gelbrote Lösung beginnt nach einigen Tagen eine grünlichgelb opalisierende, Uransalzlösungen ähnliche Farbe anzunehmen. In ihrem Verhalten entspricht diese Flüssigkeit dem kolloidaler Lösungen auch insofern, als auf Zusatz



gewisser Substanzen, z. B. eines Tropfens Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich flockige, bräunlich gefärbte Ausscheidungen erfolgen. Eine solche Lösung widersteht auch nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der reduzierenden Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds längere Zeit.

### Ceroammoniumnitrat.

#### I. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Dieses Salz ist, soweit aus der Literatur zu ersehen ist, bisher nur auf seine kristallographischen Eigenschaften hin untersucht worden.<sup>1</sup> Analysen liegen nicht vor. Es bildet vorzüglich ausgebildete Kristalle des monoklinen Systems, die mit den entsprechenden Verbindungen des Lanthan und Didym isomorph sind.

Wegen seiner guten Kristallisationsfähigkeit ist das Salz von DROSSBACH<sup>2</sup> auch zur fabrikmässigen Reindarstellung des Cers verwendet worden.

Letzterer liess das Salz einige hundert Male fraktioniert kristallisieren, um die elementare Natur des als Cer bezeichneten Stoffes darzutun. Er fand in allen Fällen das Cer von dem unveränderten Äquivalent gegen Wasser. Neben dem oben bezeichneten, in Tafeln kristallisierenden Salze hat jedoch DROSSBACH auch Nadeln von verschiedenem Verhältnis der Komponenten gefunden.

Jedenfalls ist das oben bezeichnete Salz nach meinen Versuchen das beständigste insofern, als es durch Wasser in einem Temperaturgebiete von 9—65° keinerlei Umwandlung erfährt.

Zur Darstellung der Verbindung reduziert man einfach eine Lösung von reinem Ceriammoniumnitrat mit Wasserstoffsuperoxyd und dampft zur Kristallisation ein, jedoch nicht zu stark, da das Salz auf dem Wasserbade in seinem Kristallwasser schmilzt.

Liegt kein reines Cerpräparat vor, sondern etwa Ceroxalat<sup>3</sup>, welches bereits ziemlich gereinigt ist, so kann man auch, wie ich in einigen Fällen tat, nach MEYER und MARCKWALD<sup>4</sup> verfahren. Dieselben lösen das Oxalatgemenge sofort in der doppelten Gewichtsmenge heifser, konzentrierter Salpetersäure, zerstören hierdurch

<sup>1</sup> DESCLOIZEAUX, *Ann. des Mines* [5] 14 (1858), 402. — FOCK, *Zeitschr. f. Kristall.* 22 (1894), 37. — KRAUS, *Zeitschr. f. Kristall.* 34 (1901), 426 ff.

<sup>2</sup> DROSSBACH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [3] 33 (1900), 3506.

<sup>3</sup> Solches ist von der Firma G. P. Drossbach u. Co., Freiberg i. S. in vorzüglicher Beschaffenheit zu beziehen.

<sup>4</sup> MEYER und MARCKWALD, *Ber. deutsch. chem. Ges.* [3] 33 (1900), 3003.

bei genügend langem Erhitzen die Oxalsäure vollständig und lassen nach Zusatz der berechneten Menge Ammoniumnitrat das Doppelsalz auskristallisieren.

Nach zweimaligem Umkristallisieren ist das Präparat rein. Das auf die eine oder andere Weise dargestellte Salz ergab nach der KNORRSchen Methode analysiert:

	Gefunden	Gefunden	Berechnet
% Ce	24.29	25.15	25.07
% NH <sub>4</sub>	6.40	6.66	6.57

Das Atomverhältnis beträgt danach:

$$\text{NH}_4 : \text{Ce} = 2.009 : 1 \text{ im Mittel.}$$

Löslichkeit von  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
$t^{\circ}$	In 100 Gewichts- teilen Lösung Gewichtsteile		Atom- verhältnis NH <sub>4</sub> : Ce	<i>P</i>				<i>S</i>
				gefunden aus		Mittel	berechn. aus Glei- chung 2	
	NH <sub>4</sub>	Ce		Spalte II	Spalte III			
8.75	4.787	18.56	1.999 : 1	70.23	70.24	70.2	70.4	235.5
25.00	5.09	19.80	1.995 : 1	74.73	74.89	74.8	74.4	296.8
45.00	5.53	21.06	2.037 : 1	81.14	79.65	80.4	80.9	410.2
60.00	6.01	22.77	2.054 : 1	88.21	86.14	87.2	86.9	681.2
5.06	6.11	23.42	2.022 : 1	89.61	88.49	89.1	89.3	817.4

Die graphische Darstellung Figur 2 zeigt, daß die Löslichkeit mit zunehmender Temperatur hier noch stärker steigt als bei dem Ceriammoniumnitrat.

Aus den Zahlenwerten *P* berechnete ich die für das Temperaturintervall 25—65° gültige Interpolationsformel:

$$P_{25}^{65} = 68.7 + 0.172 t + 0.002 t^2.$$

Dieselbe gibt, wie aus Spalte VIII ersichtlich ist, die gefundenen Löslichkeiten recht befriedigend wieder.

Das Ansteigen der Kurve erfolgt so gleichmäßig, daß eine Abspaltung oder Aufnahme von Kristallwasser in dem untersuchten Temperaturgebiet ausgeschlossen erscheint. Daß innerhalb des beobachteten Intervalles sich auch das Verhältnis der Komponenten

des Doppelsalzes nicht ändert, zeigen Bestimmungen des Atomverhältnisses  $\frac{m}{n}$  in den bei den einzelnen Temperaturen erhaltenen gesättigten Lösungen.

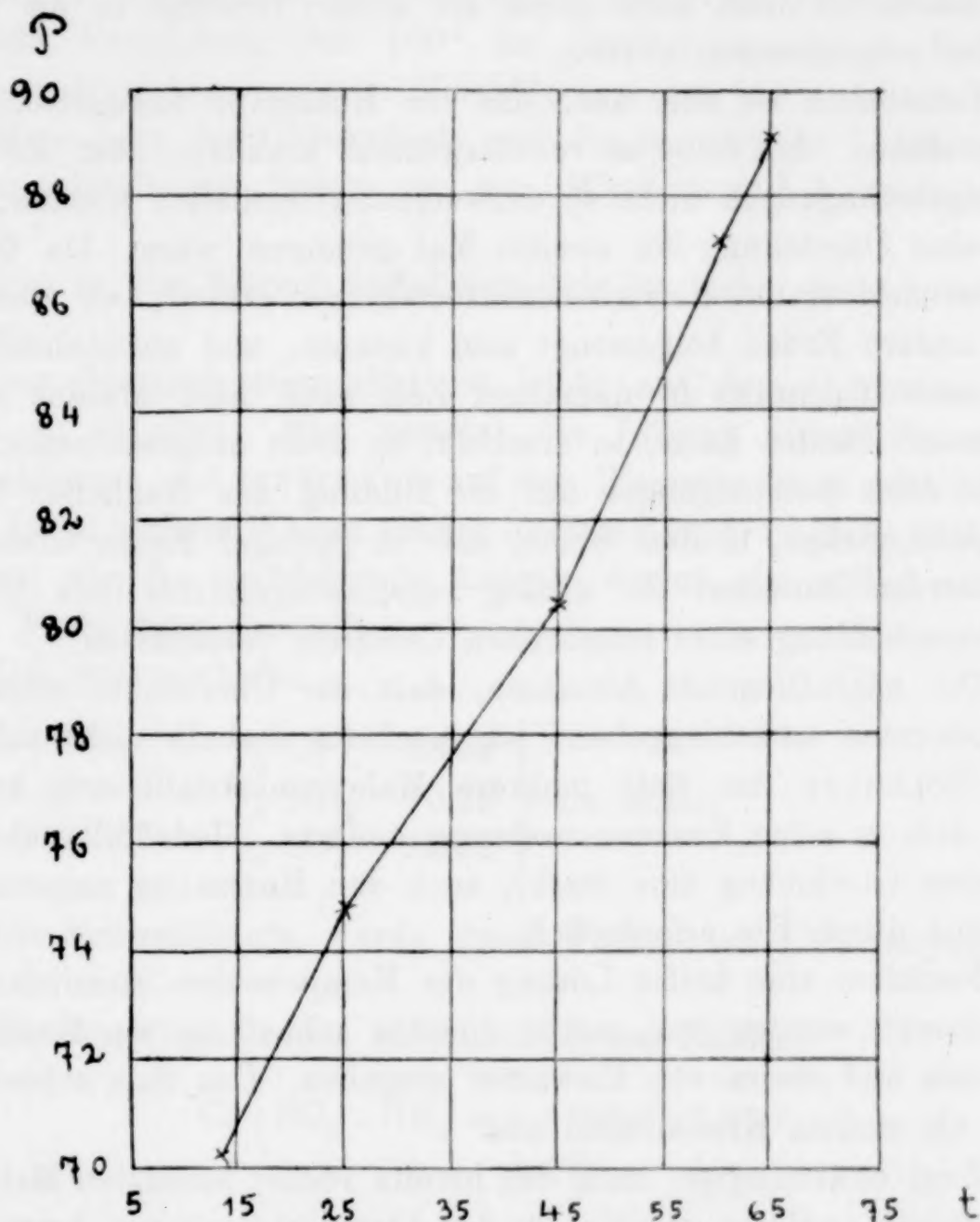


Fig. 2.

Eine Erweiterung des untersuchten Intervalles nach oben war untunlich, da bei  $74^{\circ}$  das Salz in seinem Kristallwasser schmilzt.

## II. $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 1\frac{1}{2} \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ .

HOLZMANN, der erste, der ein Doppelsalz von Ceronitrat und Ammoniumnitrat dargestellt hat,<sup>1</sup> fand dasselbe nach dem Atomverhältnis  $\text{NH}_4 : \text{Ce} = 1\frac{1}{2} : 1$  zusammengesetzt. Alle späteren Be-

<sup>1</sup> HOLZMANN, *Journ. prakt. Chem.* 84 (1861), 78.



obachter DESCLOIZEAUX, MARIGNAC usw. haben dagegen das auch von mir untersuchte Salz  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  bearbeitet, das mit den entsprechenden Salzen des Lanthans und Didyms isomorph ist. Dieses ist denn auch allein als sicher verbürgt in die Compendien aufgenommen worden.

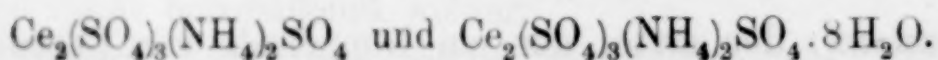
Tatsächlich ist aber auch das von HOLZMANN angegebene Salz existenzfähig. Ich habe es vorübergehend erhalten, aber die Entstehungsbedingungen nicht so unzweideutig festhalten können, daß mir seine Darstellung ein zweites Mal gelungen wäre. Da ich es nur bei den ersten Kristallisationsversuchen erhielt, wo dem Cer noch andere Erden beigemengt sein konnten, und anzunehmen ist, daß auch HOLZMANN in damaliger Zeit noch kein absolut reines Cer unter Händen hatte, so erscheint es nicht ausgeschlossen, daß gerade diese Beimengungen auf die Bildung des fraglichen Salzes auslösend wirken, in dem Sinne, daß in geringer Menge anwesende Ytteriterden zunächst ein analog zusammengesetztes Salz bildend die Ausscheidung eines isomorphen Cersalzes veranlassen.

Die nächstliegende Annahme, daß der Überschufs einer der Komponenten ausschlaggebend ist, erscheint deshalb nicht zulässig, weil HOLZMANN das Salz mehrere Male umkristallisieren konnte, ohne daß es seine Zusammensetzung änderte. Jedenfalls aber ist zu seiner Gewinnung eine starke, auch von HOLZMANN angewendete Kühlung durch Eis erforderlich.

Nachdem eine heisse Lösung der Komponenten ziemlich stark eingedampft worden war, wurde dieselbe schnell in ein Becherglas gegossen und dieses von Eiswasser umgeben. Das Salz schied sich dann als weisses Kristallmehl aus.

Zwei unabhängige, nach den bereits vorher benutzten Methoden ausgeführte Analysen ergaben für das Atomverhältnis von Ammonium zu Cer jedesmal die Werte  $1.45 : 1$  statt  $1.5 : 1$ , wie die HOLZMANNsche Formel verlangt. Bei einem Versuche, das Salz umzukristallisieren, erschienen nur Kristalle der bekannten Verbindung  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

#### Ceroammoniumsulfat.



Das Salz  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ist zuerst von CZUDNOWICZ<sup>1</sup> dargestellt worden. Er fand neben diesem Salze keines mit anderem

<sup>1</sup> CZUDNOWICZ, *Journ. prakt. Chem.* 80 (1860), 26.

Verhältnisse der Komponenten und gibt außerdem an, daß das Ceroammoniumsulfat aus seiner Lösung sich beim Erhitzen als schwerlöslicher Körper niederschlägt.

JOLIN<sup>1</sup> stellte fest, daß die mit 8 Molekülen Wasser kristallisierende Verbindung bei 100° im Trockenschranke 6 Moleküle Wasser, die beiden anderen Moleküle erst bei 150° verliert.

Messungen des Oktohydrats und der isomorphen Lanthan- und Didymverbindungen liegen vor von WYROUBOFF,<sup>2</sup> MARIGNAC<sup>3</sup> und KRAUS.<sup>4</sup>

Das in der Wärme ausfallende Salz ist bisher nicht analysiert worden.

Das Ceroammoniumsulfat ist leicht aus dem Ceroammoniumnitrat zu erhalten: Man versetzt die Lösung dieses Salzes mit Schwefelsäure und erwärmt sie auf dem Wasserbade; es scheidet sich dann der in heißem Wasser schwer lösliche Körper  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$  ab, der, wie die nachfolgende Analyse dartut, die völlig wasserfreie Verbindung darstellt.

Das Salz enthielt:

% Ce	38.59	} im Mittel.
% $\text{NH}_4$	5.28	
% $\text{SO}_4$	53.22	

Die Schwefelsäure wurde durch Fällen mit Chlorbaryum bestimmt.

Die Atomverhältnisse sind nach diesen Zahlen:

$$\begin{array}{l} \text{Ce} : \text{SO}_4 : \text{NH}_4 = 1 : 2.012 : 1.010 \\ \text{statt} \qquad \qquad \qquad 1 : 2 \qquad : 1. \end{array}$$

Wasser verlor das Salz im Trockenschrank bei einer Temperatur von über 150° nicht.

Das auf dem Wasserbade auskristallisierte Salz wurde nun aus kaltem Wasser über Schwefelsäure umkristallisiert. Die Analysen der ausgezeichnet ausgebildeten monoklinen Kristalle ergaben folgende Werte:

<sup>1</sup> JOLIN, *Bull. soc. chim.* [2] 21 (1874), 537.

<sup>2</sup> WYROUBOFF, *Zeitschr. f. Kristall.* 22 (1894), 282 Ref.

<sup>3</sup> Recherches sur les formes crist. de quelques composés chimiques, Genf 1855.

<sup>4</sup> KRAUS, *Zeitschr. f. Kristall.* 34 (1901), 418 ff.

% Ce	32.30		
% NH <sub>4</sub>	4.29		
% SO <sub>4</sub>	44.20		
% H <sub>2</sub> O	16.55	16.49	16.44

Die Entwässerung des Salzes erfolgte im Trockenschranke bei einer Höchsttemperatur von 150°.

Die Atomverhältnisse sind:

$$\text{H}_2\text{O} : \text{Ce} : \text{NH}_4 : \text{SO}_4 = 3.99 : 1 : 1.03 : 2.00$$

statt  $4 : 1 : 1 : 2.$

Die Summe der Prozente der einzelnen Bestandteile beträgt 97.33 statt 100.

Dieselben stimmen deshalb besser auf die Formel eines Salzes mit 9H<sub>2</sub>O. Doch entwichen bei 150° nicht mehr als 8 Moleküle Kristallwasser; bei noch höherer Temperatur oxydiert sich das Salz, ohne weiter an Gewicht zu verlieren.

Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten durch Abdampfen der durch längeres Rühren mit einem Überschufs des Salzes Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O erhaltenen gesättigten Lösung und Wägen des Trockenrückstandes. Bestimmungen des Atomverhältnisses NH<sub>4</sub> : Ce waren nicht erforderlich, da das Salz sich in Berührung mit Wasser nicht zersetzt.

Dies ist bereits hinlänglich dadurch bewiesen, daß das auf dem Wasserbade ausgefallene Salz das gleiche Atomverhältnis zeigt wie das in der Kälte auskristallisierte.

Löslichkeit von Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O und Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Wasser.

<i>t</i> °	<i>P</i>	<i>S</i>
22.30	5.061	5.331
22.35	5.058	5.328
35.1	4.928	5.184
45.2	4.755	4.993
45.0	2.907	2.994
55.3	2.191	2.240
55.2	2.140	2.187
75.4	1.460	1.482
85.2	1.170	1.184



Die Bestimmungen ergeben bei graphischer Darstellung zwei mit zunehmender Temperatur absteigende Kurven (Figur 3), die den Salzen  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  entsprechen:

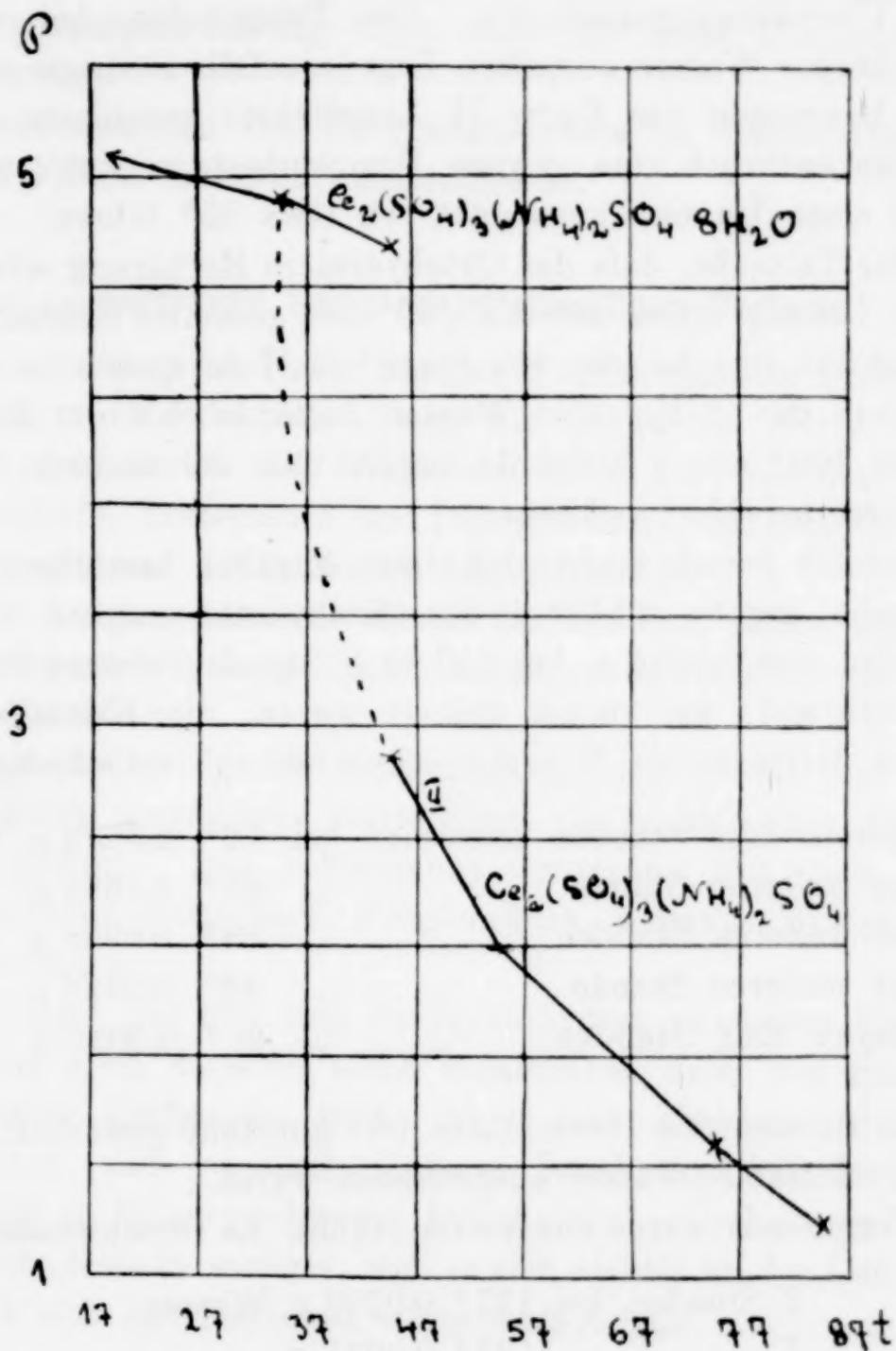


Fig. 3.

Bei 45° gelang es, zwei Sättigungskonzentrationen zu erhalten, die sich auf die Salze mit und ohne Kristallwasser beziehen. Wurde in die bei 45° an kristallwasserhaltigem Salze gesättigte Lösung eine Spur kristallwasserfreien Salzes eingebracht, so schied sich solches alsbald in großer Menge aus der Lösung aus, und es stellte

sich die der zweiten Kurve entsprechende Sättigungskonzentration ein. Die Untersuchung des Bodenkörpers ergab, daß derselbe von Kristallwasser völlig frei war.

Die der oberen Kurve angehörigen Punkte entsprechen daher zum Teil Übersättigungszuständen. Die Temperatur, bei welcher der Bodenkörper Wasser abspaltet, liegt jedenfalls niedriger als  $45^{\circ}$ . Eine mit Benutzung der Kurve II. ausgeführte graphische Extrapolation, die natürlich eine gewisse Unsicherheit in sich schließt, würde auf einen Umwandlungspunkt von etwa  $35^{\circ}$  führen.

Mit der Tatsache, daß das Oktohydrat in Berührung mit seiner gesättigten Lösung schon unterhalb  $45^{\circ}$  sein gesamtes Kristallwasser verliert, scheint eine Angabe von JOLIN<sup>1</sup> in Widerspruch zu stehen, nach welcher das 8 Moleküle Wasser haltende Salz im Trockenschrank bei  $100^{\circ}$  nur 6 Moleküle abgibt und die anderen beiden Moleküle erst bei  $150^{\circ}$  verliert.

Tatsächlich jedoch mußte ich diese Angaben bestätigen. Eine Versuchsreihe ergab: 2.5625 g des Oktohydrats verloren bei  $50^{\circ}$  in 6 Stunden nur 0.0014 g, bei  $65^{\circ}$  in 3 Stunden weitere 0.0040 g Wasser, während, wie vorhin gezeigt wurde, die Kristallwasserabgabe des Salzes unter Wasser schon bei  $45^{\circ}$  vollständig ist:

Nach weiteren drei Stunden entwichen bei $72^{\circ}$	0.0532 g	Wasser
„ einer weiteren Stunde „ „ $88^{\circ}$	0.1687 g	„
„ zwei weiteren Stunden „ „ $85^{\circ}$	0.0938 g	„
„ einer weiteren Stunde „ „ $96^{\circ}$	0.0128 g	„
„ weiteren fünf Stunden „ „ $96^{\circ}$	0.0025 g	„

Damit ist also das Gewicht bei  $96^{\circ}$  konstant geworden, nachdem 6.385 Moleküle Wasser ausgetrieben waren.

Die Temperatur wurde nun weiter erhöht. Es verschwanden nach

2 Stunden bei $127^{\circ}$	0.0709 g	Wasser
7 „ „ $127^{\circ}$	0.0031 g	„
2 „ „ $150^{\circ}$	0.0045 g	„
4 „ „ $160^{\circ}$	0.0066 g	„

Erst bei  $160^{\circ}$  hatte sich das Salz infolge Oxydation des Cers stark gebräunt. Der Gesamtwasserverlust zwischen  $50$  und  $150^{\circ}$  beträgt nach den mitgeteilten Daten 0.4215 g, d. i.  $16.45\%$ , in Übereinstimmung mit den früher erhaltenen Werten.

<sup>1</sup> JOLIN l. c.

Wir haben also das bemerkenswerte Resultat, daß das Salz  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  in festem Zustande bei einer Temperatursteigerung auf  $100^\circ$  erst 6 Moleküle, und die anderen beiden Moleküle Wasser erst bei  $150^\circ$  abgibt, während es in Berührung mit seiner gesättigten Lösung schon unter  $45^\circ$  seine sämtlichen 8 Moleküle verliert.

Bestimmungen des Übergangspunktes im Tensimeter sind in solchen Fällen natürlich ausgeschlossen.

### Fettsaure Salze des dreiwertigen Ceriums.

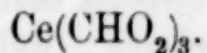
Von solchen ist bisher nur das Formiat und das Acetat bekannt geworden. Ich habe von diesen die genaueren Werte ihrer Löslichkeit festgestellt und ferner die Salze der homologen Säuren, Propionsäure, Buttersäure und Isobuttersäure, auf ihre Entstehungsbedingungen und Löslichkeiten hin untersucht.

Als Ausgangsmaterial diente das auf dem früher angegebenen Wege dargestellte, durch Umkristallisieren mehrmals gereinigte Ceroammoniumnitrat.

Dasselbe wurde mit Ammoniumkarbonat gefällt und das Karbonat durch sorgfältiges Auswaschen von anhaftenden Ammoniumsalzen befreit. Das kohlensaure Ceroxydul löst sich leicht in Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, normaler Buttersäure und Isobuttersäure.

Weniger gut löst sich Ceroxydulhydrat in diesen Säuren auf, besonders wenn dasselbe nicht unmittelbar nach der Fällung mit den Säuren übergossen wird. Auch vom Aluminiumhydroxyd ist ja bekannt, daß es nach längerer Berührung mit der Fällungsflüssigkeit in Säuren schwerer löslich wird. Cerhydroxydul eignet sich auch deshalb weniger, weil es sich alsbald an der Luft oxydiert, während sich das Karbonat schneeweiß erhält.

#### Cerformiat.



CLEVE<sup>1</sup> und später DELAFONTAINE<sup>2</sup> benutzten die Schwerlöslichkeit der Formiate der Ceritmetalle zur Trennung der Erden dieser Gruppe von den Yttererden, welche letztere leicht lösliche Formiate bilden.

<sup>1</sup> CLEVE, *Bull. soc. chim.* [2] 30 (1878), 2.

<sup>2</sup> DELAFONTAINE, *Ann. chim. phys.* [5] 14 (1878), 23.



Man erhält das Formiat als Niederschlag, wenn man in einen Überschufs von Ameisensäure Cerkarbonat einträgt. Das Formiat ist zweifellos kristallinisch, wie dies auch für die entsprechenden Lanthan- und Didymformiate, welche ebenfalls wasserfrei ausfallen, feststeht.<sup>1</sup> Doch waren die Kristalle wiederum in Übereinstimmung mit den Angaben CLEVES über das Lanthan- und Didymformiat so klein, daß die kristallinische Struktur sich nur durch die Polarisationserscheinungen unter dem Mikroskop verriet.

1. Im Trockenschranke bei 100° verlor eine Probe des lufttrocknen Salzes nicht an Gewicht.

2. 0.2255 g im Platintiegel verglüht, hinterließen 0.1396 g  $\text{CeO}_2$ , 0.2894 g, ebenso behandelt 0.1794 g  $\text{CeO}_2$ , entsprechend

50.40  
und 50.47 statt 50.94 % Ce.

#### Löslichkeitsbestimmungen.

1. bei 13°

17.8039 g Lösung . . . 0.0710 g Rückstand

18.5474 g „ . . . 0.0739 g „

entsprechend

$$P_{13^\circ} = 0.398.$$

2. bei 75.3°

$$P_{75.3^\circ} = 0.374.$$

Die Bestimmung des Glührückstandes ergab, daß das Salz sich nicht zersetzt hatte.

18.5475 g Lösung des zweiten Versuches hinterließen 0.0739 g Formiat, dieses nach dem Verglühen 0.0456 g  $\text{CeO}_2$ . Hieraus findet sich  $P = 0.398$  bei 13°, und der Prozentgehalt des Rückstandes an Cer wiederum unverändert zu 50.24.

CLEVE<sup>2</sup> findet die Löslichkeit von Lanthanformiat zu 0.237, von Didymformiat zu 0.450. Die Löslichkeit von Cerformiat nimmt also zwischen diesen beiden Zahlen eine mittlere Stellung ein. Dies entspricht auch der Mittelstellung, welche Cer mit seinem Atomgewicht zwischen Lanthan und Didym einnimmt.

Eine Lösung von Cerformiat wird durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd gelb und scheidet schliesslich rotbraune Flocken eines

<sup>1</sup> CLEVE, *Bull. soc. chim.* 21 (1874), 199 u. 249.

<sup>2</sup> CLEVE, *Bull. soc. chim.* 21 (1874), 199 u. 249.

basischen Cerisalzes ab. Beim Kochen (am besten mit etwas überschüssiger Ameisensäure) verschwinden dieselben wieder, und es fällt schliesslich bei Gegenwart von genügend Wasserstoffsuperoxyd ein weisser Körper aus, der jedoch nicht Cerkarbonat, sondern Ceroxydulhydrat ist, da er sich in Säuren ohne Kohlensäureentwicklung löst.

Folgende Formiate seltener Erden sind, wie nebenbei angeführt sein mag, bis jetzt dargestellt worden.

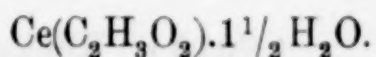
$\text{La}(\text{CHO}_2)_3$ <sup>1</sup>  $\text{Ce}(\text{CHO}_2)_3$   $\text{Di}(\text{CHO}_2)_3$ <sup>2</sup> Löslichkeiten siehe oben.

$\text{Sm}(\text{CHO}_2)_3$ <sup>3</sup> wenig lösliches Pulver ( $\text{Sm} = 150$ ).

$\text{Er}(\text{CHO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>4</sup> bei gew. Temp., beim Kochen wasserfrei und schwerlöslich ( $\text{Er} = 166$ ).

$\text{Yb}(\text{CHO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>5</sup> über  $\text{SO}_4\text{H}_2$  getrocknet. Das nur durch Abpressen getrocknete Salz enthält  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

#### Ceracetat.



Das Salz wurde zuerst von CZUDNOWICZ<sup>6</sup> und LANGE<sup>7</sup> dargestellt, die ihm auch obige Formel beilegten. LANGE hat auch schon angenähert seine Löslichkeit bestimmt und sie in heissem Wasser geringer als in kaltem gefunden.

Cerkarbonat löst sich leicht in Eisessig. Ist Essigsäure nicht in gutem Überschusse zugegen, so scheidet sich ein wahrscheinlich basisches Salz aus, welches beim Verdünnen oder auch beim Erwärmen mit Eisessig wieder in Lösung geht. Die klare heisse Lösung, welche viel freie Essigsäure enthielt, wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Dabei schied sich plötzlich ein dicker, körniger Niederschlag aus, der jedoch von dem vorher bezeichneten dadurch charakteristisch verschieden war, dafs eine abfiltrierte Probe davon weder durch Wasser noch durch Essigsäure in Lösung gebracht werden konnte und demnach ein anderes basisches Salz sein mußte.

Die von diesem abfiltrierte Lösung wurde im Vakuumexsikkator

<sup>1</sup> CLEVE, *Bull. soc. chim.* **21** (1874), 199.

<sup>2</sup> CLEVE, *Bull. soc. chim.* **21** (1874), 249.

<sup>3</sup> CLEVE, *Bull. soc. chim.* **43** (1885), 171.

<sup>4</sup> DELAFONTAINE, *Archiv des sciences phys. et nat. (Genève)*.

<sup>5</sup> CLEVE, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 155.

<sup>6</sup> CZUDNOWICZ, *Journ. prakt. Chem.* **82** (1861), 286.

<sup>7</sup> LANGE, *Journ. prakt. Chem.* **82** (1861), 146.

über Schwefelsäure der Kristallisation überlassen. Die zu Schuppen aggregierten Kristallpartikel gelangten in lufttrockenem Zustande zur Analyse. Eine direkte Bestimmung des Kristallwassers liefs sich nicht ausführen, da das Wasser sich nicht ohne Zersetzung des Salzes (oberhalb  $100^{\circ}$ ) austreiben läfst.

0.2200 g des lufttrockenen Salzes hinterliessen beim Glühen 0.1108 g  $\text{CeO}_2$  0.2595 g gaben 0.1301 g  $\text{CeO}_2$  entsprechend

40.60  
und 40.83      statt 40.72 % Ce.

Eine bei  $100^{\circ}$  auskristallisierte Probe hatte dieselbe Zusammensetzung.

#### Löslichkeitsbestimmungen.

1. bei  $15^{\circ}$

6.0955 g Lösung . . . 0.6488 g  $\text{CeO}_2$   
entsprechend

$$P_{15^{\circ}} = 19.61.$$

2. bei  $76.2^{\circ}$

7.9961 g Lösung . . . 1.2010 g Rückstand mit 40.89 % Ce.

Das Salz hatte sich also ohne Zersetzung gelöst.

$$P_{76.2^{\circ}} = 12.97.$$

Eine Lösung des Ceracetats gibt mit Wasserstoffsuperoxydlösung die bekannte Braunfärbung und Ausscheidung von Flocken basischen Salzes. Beim Kochen der Lösung mit einem Überschufs von Wasserstoffsuperoxyd kann man es erreichen, dafs die Lösung von Cer völlig frei wird. Diese gibt alsdann beim Kochen mit Schwefelsäure und Ammoniumpersulfat keine von Cerisulfat herührende Gelbfärbung mehr.

Die bisher bekannt gewordenen Acetate seltener Erden sind folgende:

$\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^1$  (bei gew. Temp. gewonnen) verliert bei  $100-110^{\circ}$   $1\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Di}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^2$  ( $\text{Di} = 142.35$ ) (bei gew. Temp. gewonnen) grofse, gut ausgebildete Kristalle, die bei  $110^{\circ}$   $3\text{H}_2\text{O}$  verlieren.

$\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 3\frac{3}{4}\text{H}_2\text{O}^3$  ( $\text{Y} = 89$ ) bei gew. Temp. gewonnene farblose Tafeln, leicht löslich in heifsem, wenig in kaltem Wasser.

<sup>1</sup> CLEVE, *Bull. soc. chim.* 21 (1874), 199.

<sup>2</sup> CLEVE, *Bull. soc. chim.* 43 (1885), 365.

<sup>3</sup> CLEVE u. HÖLGLUND, *Bull. soc. chim.* 18 (1872), 289.



$\text{Yb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> ( $\text{Yb} = 173.16$ ), bei gew. Temp. gewonnene kleine sechsseitige Tafeln, schwach alkalisch, verlieren bei 100° alles Wasser.

$\text{Sm}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <sup>2</sup> ( $\text{Sm} = 150$ ).

$\text{Er}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ <sup>3</sup> schöne rote Rhomboeder.

### Cerpropionat.

#### I. $\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ .

Propionsäure löst beim schwachen Erwärmen Cerkarbonat leicht auf, vollständig jedoch nur, wenn ein guter Überschuss von Propionsäure vorhanden ist. Beim Eindampfen scheidet sich das Salz obiger Formel in kleinen, zu Sternchen vereinigten Nadeln ab, die beim Erkalten wieder in Lösung gehen. Beim Umkristallisieren unter abermaligem Eindampfen mußte durch Zusatz von freier Säure das Ausfallen basischen Salzes verhindert werden.

Auch die kalte Lösung scheidet nach tagelangem Stehen Flocken basischen Salzes aus.

Zur Bestimmung des Kristallwassers durfte das Salz nicht höher als bei 80° getrocknet werden. Bei dieser Temperatur stellt sich bald Gewichtskonstanz ein, während das Salz, bei etwas höherer Temperatur getrocknet, Säure abgibt und sich zuweilen zu einer gefärbten Substanz oxydiert.

Von dem lufttrockenen Salze gaben

0.1909 g . . . . 0.0094 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.0881 g  $\text{CeO}_2$

0.5494 g . . . . 0.0271 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.2646 g  $\text{CeO}_2$

entsprechend

4.92      statt 4.77 %  $\text{H}_2\text{O}$ ,      37.57      statt 37.15 % Ce.  
und 4.93      und 37.35

#### II. $\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Von dem in der Wärme auskristallisierten Salze wurde ein Quantum in kaltem Wasser gelöst und die Lösung im Vakuum-exsikator über Schwefelsäure der Kristallisation überlassen. Dabei kristallisierte ein Salz aus, welches dem in der Wärme ausgeschiedenen in bezug auf Kristallstruktur durchaus ähnlich war,

<sup>1</sup> CLEVE, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 155.

<sup>2</sup> CLEVE, *Bull. soc. chim.* **43** (1885), 171.

<sup>3</sup> CLEVE, *Bull. soc. chim.* **18** (1872), 193.

dessen Analyse aber auf die Formel  $\text{Ce}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  führte. Das abfiltrierte, mit etwas Alkohol und Äther gewaschene Salz wurde einige Stunden an der Luft getrocknet.

Es gaben

0.2812 g . . . 0.0387 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.1169 g  $\text{CeO}_2$

1.7537 g . . . 0.2366 g  $\text{H}_2\text{O}$  und 0.7293 g  $\text{CeO}_2$

entsprechend

13.70 statt 13.07 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 33.85 statt 33.91 % Ce.  
und 13.49 und 33.83

#### Löslichkeitsbestimmungen.

1. bei  $15^\circ$

3.7673 g Lösung hinterließen 0.3428 g  $\text{CeO}_2$

entsprechend

$$P_{15^\circ} = 18.99.$$

2. bei  $76.4^\circ$

2.1080 g Lösung hinterließen 0.3200 g mit 39.01 % Ce

$$P_{76.4^\circ} = 15.93.$$

Eine Lösung von Cerpropionat zeigt Wasserstoffsuperoxyd gegenüber das gleiche Verhalten wie Ceracetat.

Von Propionaten anderer seltener Erden sind bekannt:

$\text{Pr}(\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>1</sup> bei gew. Temp. kristallisiert.

$\text{Di}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>2</sup> rote, monos. Prismen bei gew. Temp. krist.

$\text{Sm}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>3</sup> rhomb. Taf. ( $\text{Sm} = 150$ ) bei gew. Temp. krist.

$\text{Yb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>4</sup> bei gew. Temp. kristallisiert.

$\text{Yb}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>4</sup>, bei Wasserbadtemperatur kristallisiert, dem vorigen ähnlich.

#### Cerbutyrat.

Cerkarbonat wird von kochender, wenig verdünnter Buttersäure langsam aufgelöst.

Wird die Zersetzung so geleitet, daß das Butyrat in der Flüssigkeit schmilzt, so bleibt kein unzersetztes Karbonat zurück, und die geschmolzene Masse ist ziemlich frei von anhaftender Säure. Das Butyrat wurde mit Alkohol und Äther aufgenommen und gab

<sup>1</sup> CARL VON SCHEELE, *Zeitschr. f. Kristall.* **36** (1902), 194 Ref.

<sup>2</sup> CLEVE, *Bull. soc. chim.* **43** (1885), 365.

<sup>3</sup> CLEVE, *Bull. soc. chim.* **43** (1885), 171.

<sup>4</sup> CLEVE, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 155.

nach längerem Stehen eine krustenförmige Abscheidung, die, wiederum in heißem Alkohol gelöst, beim Abkühlen der Lösung und Reiben mit einem Glasstabe, sich als feines, völlig weißes Kristallmehl ausschied.

Die Anwesenheit auch nur wenig freier Buttersäure in der alkoholischen Lösung gibt Veranlassung zu starker Übersättigung. Solche etwas sauren Lösungen konnten auf dem Wasserbade sehr weit eingedampft werden, ehe eine Abscheidung von buttersaurem Salze eintrat.

### I. $\text{Ce}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_3$ .

Das von anhaftender Buttersäure möglichst freie Salz erweist sich in heißem Alkohol nicht sehr löslich. Dasselbe, noch mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, ergab einen Cergehalt, der auf die Formel  $\text{Ce}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_3$  stimmte.

Es hinterließen

0.1528 g	. . .	0.0652 g	$\text{CeO}_2$
0.3845 g	. . .	0.1660 g	$\text{CeO}_2$
0.3823 g	. . .	0.1645 g	$\text{CeO}_2$

entsprechend

34.74

35.15 statt 34.93 % Ce.

35.02

Das aus Alkohol auskristallisierte Salz ist demnach wasserfrei. Auch Kristallalkohol liefs sich nicht in demselben nachweisen.

### II. $\text{Ce}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Wurde das wasserfreie Salz in kaltem Wasser gelöst und im Vakuumexsikator über Schwefelsäure der Kristallisation überlassen, so erschienen schöne, zu dichten Büscheln vereinigte Nadeln. Dieselben gaben im Vakuum ihr Kristallwasser sehr schnell ab. Von dem lufttrockenen Salze gaben

0.6686 g	. . .	0.0746 g	$\text{H}_2\text{O}$
0.1579 g	. . .	0.0181 g	$\text{H}_2\text{O}$

entsprechend

11.16  
und 11.46 statt 11.87 %  $\text{H}_2\text{O}$

0.1579 g	. . .	0.0596 g	$\text{CeO}_2$
----------	-------	----------	----------------

entsprechend

30.73 statt 30.78 % Ce.



Löslichkeitsbestimmungen.

1. bei 11°

18.5400 g Lösung . . . 0.2819 g CeO<sub>2</sub>

$$P_{11^{\circ}} = 3.544.$$

2. bei 15°

26.7475 g Lösung . . . 0.3917 g CeO<sub>2</sub>

$$P_{15^{\circ}} = 3.406.$$

3. bei 76.9°

9.1167 g Lösung . . . 0.0776 g CeO<sub>2</sub>

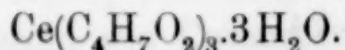
$$P_{76.9^{\circ}} = 1.984.$$

Also auch beim Cerbutyrat fällt die Löslichkeit mit steigender Temperatur.

Wasserstoffsuperoxyd gegenüber verhält sich eine Lösung von Cerbutyrat gerade so wie eine solche von Ceracetat.

Butyrate anderer seltener Erden sind bisher nicht bekannt.

Cerisobutytrat.



Auch in warmer Isobuttersäure löst sich Cerkarbonat leicht auf. Die nach dem Eindampfen erstarrte Masse wurde mit heißem Alkohol aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung kristallisierte beim Erkalten das Cerisobutytrat in festen Schuppen am Boden des Gefäßes aus. Dieselben wurden dann aus kaltem Wasser umkristallisiert. Hierbei schieden sich äußerst zarte, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus.

Es verloren im Vakuum über Schwefelsäure:

0.5911 g . . . 0.0763 g H<sub>2</sub>O

0.7378 g . . . 0.0931 g H<sub>2</sub>O

entsprechend

12.72  
und 12.62 statt 11.87 % H<sub>2</sub>O.

0.5449 g gaben 0.2006 g CeO<sub>2</sub>

0.5458 g „ 0.1983 g CeO<sub>2</sub>

entsprechend

29.96  
und 29.57 statt 30.75 % Ce.

Der etwas zu geringe Befund an Wasser und Cer erklärt sich daraus, daß das Salz sehr schwer von anhaftender Säure zu befreien war.

Löslichkeitsbestimmungen:

1. bei 20.4°

14.9923 g Lösung . . . 0.4247 g CeO<sub>2</sub>

$$P_{20.4^\circ} = 6.603.$$

2. bei 75.8°

10.8690 g Lösung . . . 0.1376 g CeO<sub>2</sub>

$$P_{75.8^\circ} = 3.390.$$

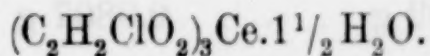
Während demnach die Cerverbindungen der normalen Buttersäure und Isobuttersäure in ihrer Zusammensetzung und ihrem Kristallwassergehalte vollständig übereinstimmen, zeigen sich in den Löslichkeitsverhältnissen wesentliche Unterschiede. Bei beiden sinkt die Löslichkeit mit steigender Temperatur, aber die absoluten Werte derselben sind beim Isobutyrate bedeutend höher als bei dem Salze der normalen Buttersäure.

Auch eine Lösung von Cerisobutyrate gibt mit Wasserstoffsuperoxyd nach einiger Zeit eine Ausscheidung von braunen Flocken eines basischen Cerisalzes.

Isobutyrate anderer seltener Erdmetalle sind bisher nicht bekannt.

Im Anschluß an diese Untersuchungen wurden noch die Verbindungen des Ceriums mit Monochloressigsäure und Trichloressigsäure dargestellt.

**Cermonochloracetat.**



Eine Lösung von Cerkarbonat in Monochloressigsäure kann man stark eindampfen, ohne daß eine Zersetzung eintritt. Beim Erkalten kristallisieren aus der Lösung kräftige, bis zu 5 mm lange Nadeln, die am Boden des Gefäßes sehr fest aufgewachsen sind.

Die Abgabe des Kristallwassers im Vakuum über Schwefelsäure war erst nach einer Woche beendet:

2.0620 g . . . 0.1262 g H<sub>2</sub>O

entsprechend

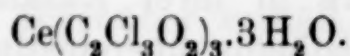
6.12 statt 6.04 % H<sub>2</sub>O.

	0.6718 g	. . .	0.2583 g	CeO <sub>2</sub>
	0.2305 g	. . .	0.0082 g	CeO <sub>2</sub>
entsprechend				
	31.30			
und	31.15	statt	31.32 %	Ce.

Wasserstoffsuperoxyd gegenüber verhält sich eine Lösung von Cermonochloracetat gerade so wie eine Lösung von Ceracetat. Die Lösung trübt sich langsam, und schliesslich scheidet sich ein basisches Cerisalz in rotbraunen Flocken aus.

Monochloracetate anderer seltener Erden sind bisher nicht bekannt.

#### Certrichloracetat.



Löst man Cer in Trichloressigsäure und engt die Lösung im Vakuumexsikkator ein, so kristallisieren von der Oberfläche aus in die Flüssigkeit hineinwachsend mehrere Zentimeter lange, starke Nadeln. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Wasser sind dieselben frei von anhaftender Säure.

Im Gegensatz zum Monochloracetat verliert dieses Salz im Vakuum über Schwefelsäure sehr schnell sein Kristallwasser.

	0.2281 g	. . .	0.0209 g	H <sub>2</sub> O
	0.3292 g	. . .	0.0251 g	H <sub>2</sub> O
entsprechend				
	7.71			
und	7.63	statt	7.93 %	H <sub>2</sub> O.

	0.2138 g	. . .	0.0517 g	CeO <sub>2</sub>
	0.3292 g	. . .	0.0807 g	CeO <sub>2</sub>
entsprechend				
	19.69			
und	20.08	statt	20.58 %	Ce.

Beim Verglühen des Trichloracetats findet nicht wie beim Monochloracetate und den fettsauren Salzen ein Aufblähen statt.

Dampft man eine Lösung des trichloressigsäuren Salzes ein, so scheidet sich das gesamte Cer als Karbonat aus, selbst dann, wenn noch überschüssige Trichloressigsäure zugegen ist. Die Ausscheidung beginnt mit dem Momente, wo man die Lösung auf das angeheizte Wasserbad setzt.



Von Wasserstoffsuperoxyd wird eine Lösung des Trichloracetats nicht oxydiert. Das Salz verhält sich also diesem Reagenz gegenüber anders als die Cersalze der Fettsäuren und der Monochloressigsäure. Wie die Cerosalze anderer starker Säuren von Wasserstoffsuperoxydlösung nicht oxydiert, sondern im Gegenteil Cerialze solcher Säuren reduziert werden, so wirkt auch die Trichloressigsäure als starke Säure der Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd entgegen.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. E. RIMBACH in Bonn für die wohlwollende Unterstützung, die er dieser Arbeit hat zuteil werden lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

*Bonn, Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 11. April 1905.

# **Zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen I.**

Von

K. FINCKH.

Mit 1 Figur im Text.

## **1. Einleitung.**

Neben den physikalischen Erscheinungen bei Explosionsvorgängen hat auch der rein chemische Vorgang bei denselben schon seit längerer Zeit die Aufmerksamkeit der Forscher auf sich gezogen, und es hat auch nicht an Versuchen zu seiner Deutung gefehlt. So wurde insbesondere die Verteilung von Sauerstoff zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff oder zwischen Chlor und Wasserstoff<sup>1</sup> bei der Explosion im geschlossenen Raume untersucht, und es wurde auch der Versuch gemacht, das Massenwirkungsgesetz auf diese Vorgänge anzuwenden. Allein diese und alle ähnlichen Anwendungen können von vornherein nur zu zufälligen Ergebnissen führen, solange die Explosionstemperatur nicht berücksichtigt wird und solange der Beweis nicht geführt wird, daß das Gleichgewicht wirklich im Augenblick der Explosion erreicht und daß es bei der Abkühlung nicht wiederum verschoben wird.<sup>2</sup>

Anscheinend sind allerdings Versuche von HORSTMANN<sup>3</sup> über das Wassergasgleichgewicht bei der Explosion von Kohlenoxyd und Wasserstoff einer theoretischen Berechnung zugänglich; dieselbe ist von HOITSEMA<sup>3</sup> und LUGGIN<sup>3</sup> durchgeführt worden. Bei Verwendung

<sup>1</sup> Vergl. Literatur bei NERNST, Lehrbuch, 4. Aufl. (1903), S. 660 und HARKER, *Zeitschr. phys. Chem.* 9 (1892), 673.

<sup>2</sup> Vergl. NERNST, Über Bildung von Stickoxyd bei hohen Temperaturen, Nachrichten der kgl. Gesellsch. der Wissenschaften zu Göttingen, Math.-phys. Klasse 1904, Heft 4, S. 2.

<sup>3</sup> Vergl. die Zusammenstellung bei HAHN, *Z. phys. Chem.* 44 (1903), 513 ff.

der von MALLARD und LE CHATELIER gegebenen Werte für die mittleren spezifischen Wärmen der Gase finden dieselben, daß die Änderung der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur die theoretisch vorauszusehende Änderung erleidet. HAHN hat später diesen Befund bestätigt, indem er bei der Untersuchung des Wassergasgleichgewichtes, und zwar bei Temperaturen bis zu 1400°, die Änderung von  $k$  mit der Temperatur durch dieselbe Formel, wie HOITSEMA und LUGGIN ziemlich befriedigend darstellen konnte. Nun hat aber ganz neuerdings HAHN<sup>1</sup> seine früheren Angaben insofern geändert, als er weit bessere Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen und den berechneten Werten von  $k$  erreicht, wenn er die von MALLARD und LE CHATELIER einige Jahre früher gegebenen Werte für die wahren spezifischen Wärmen der Gase verwendet. Nimmt man die HAHNSchen Versuche als richtig an, so muß auch seine neue Formel die Versuchsergebnisse von HORSTMANN bestätigen können. Wie die Tabelle zeigt, ist dies keineswegs der Fall.

Tabelle 1.

$T$	$k$ berechnet		$k$ gefunden	$k$ nach LANGEN
	alt	neu		
2450	5.71	3.82	4.8—5.1	7.20
3100	6.25	3.31	5.5—6.5	9.07
3670	5.97	2.57	4.5—5.5	9.87

In der letzten Kolumne sind die Werte von  $k$  gegeben, die sich aus den neuerdings von LANGEN<sup>2</sup> gegebenen Werten der spezifischen Wärmen der Gase errechnen lassen. LANGEN gibt für die mittleren Molekularwärmen bei konstantem Volumen zwischen 0 und  $t^\circ$  die Werte:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 5.9 + 2.15 \cdot 10^{-3}$$

$$c_{\text{CO}_2} = 6.7 + 2.6 \cdot 10^{-3}$$

Hieraus und aus der bei 15° zu 10100 cal. gemessenen Wärmetönung berechnet sich die Wärmetönung für die Temperatur  $T$  (in absoluter Zählung) zu

$$Q = 10298 - 0.5543 T - 0.00045 T^2.$$

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 48 (1904), 735.

<sup>2</sup> Untersuchungen über die Drucke, welche bei Explosionen auftreten, Berlin 1903, Springer.



Setzt man diesen Wert in die Gleichung der Reaktionsisochore ein, so erhält man die Abhängigkeit von  $k$  von der Temperatur in der Gleichung:

$$\log K = \frac{-2245}{T} - 0.2783 \log T - 0.000098 T + 2.957,$$

wenn man zur Ermittlung der Konstanten den von HAHN experimentell gefundenen Wert  $k = 1.54$  bei  $T = 1259$  benutzt.

Wie obige Tabelle zeigt, erhält man also bei sehr hohen Temperaturen stark differierende Werte von  $k$ , je nach den Werten der spezifischen Wärme, die man zur Rechnung benutzt, und es ist nicht mehr erlaubt, aus der Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie in einem bestimmten Falle — bei Verwendung der mittleren spezifischen Wärmen nach MALLARD und LE CHATELIER — auf ein durch Abkühlung nicht tangiertes Gleichgewicht bei den HORSTMANNschen Versuchen zu schließen. Nimmt man die offenbar sehr zuverlässigen Werte der spezifischen Wärmen nach LANGEN als richtig an, so wäre das Gleichgewicht bei der Abkühlung merklich verschoben, da die HORSTMANNschen  $k$ -Werte kleiner sind als die nach LANGEN berechneten.

Im folgenden werden nun einige Versuche mitgeteilt, aus denen ebenfalls hervorgeht, daß man nicht ohne weiteres die Einstellung eines der Explosionstemperatur entsprechenden Gleichgewichtes annehmen kann. Es wurden die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Knallgasexplosion und die Bildung von Stickoxyd bei der Explosion von Knallgas mit Luft untersucht.

## 2. Bildung von Wasserstoffsuperoxyd.

Die Bildung dieses Körpers bei der Knallgasexplosion ist schon vielfach beobachtet, doch sind quantitative Bestimmungen nicht ausgeführt worden. Versuche von SCHULLER<sup>1</sup> zu solchen scheiterten an der Zertrümmerung der verwendeten Apparate.

Aus thermodynamischen Betrachtungen<sup>2</sup> läßt sich ableiten, daß bei den Explosionstemperaturen von Knallgasmischungen beträchtliche Konzentrationen an  $H_2O_2$  zu erwarten sind, auch wenn sich das Gleichgewicht nicht momentan einstellen sollte. Würden diese Konzentrationen die Abkühlung vollständig überstehen, so müßten sie

<sup>1</sup> Wied. Ann. 15 (1882), 290.

<sup>2</sup> NERNST, Zeitschr. phys. Chem. 46 (1903), 720.

sich bei manchen Untersuchungen störend bemerkbar machen, was der Erfahrung widerspricht. Es muß also während der Abkühlung wieder eine Zerstörung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  stattgefunden haben. Es sei hier jedoch an eine Beobachtung MORLEYS<sup>1</sup> erinnert, der zur Bestimmung des Verhältnisses  $\text{O}_2 : \text{H}_2$  elektrolytisches Knallgas entwickelte und bei dessen eudiometrischer Untersuchung fand, daß im Mittel 0.00029 des Gesamtvolumens an unverbundenem Wasserstoff zurückblieb. Nimmt man an, daß das Defizit von Sauerstoff auf der Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beruht, so ergibt sich, daß 0.082 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Gewichtsprozente der eingefüllten Gasmenge) die Abkühlung überstanden haben — ein Wert, der sich eigenen Beobachtungen (vergl. unten!) gut anschließen würde.

Nach einer von NERNST<sup>2</sup> aufgestellten Theorie muß es ein Temperaturgebiet geben, in welchem das gebildete  $\text{H}_2\text{O}_2$  nahe ohne Zerstörung abgekühlt werden kann. Dasselbe braucht nicht innerhalb der durch die Explodierbarkeit von Knallgasgemischungen gegebenen Temperaturgrenzen zu liegen, aber es kann in denselben liegen und diese Frage sollte zunächst in einer Reihe von Vorversuchen experimentell geprüft werden. Reinem elektrolytisch entwickeltem Knallgas wurde gleichfalls elektrolytisch entwickelter Sauerstoff in sehr wechselnden Mengenverhältnissen beigemischt und das Gemenge in einer etwa 180 ccm fassenden, emaillierten BERTHELOTSchen Bombe zur Explosion gebracht. Nachdem die Kondensation des gebildeten Dampfes abgewartet war, wurde der Bombeninhalt untersucht, jedoch konnte mittels Titansäure nie  $\text{H}_2\text{O}_2$  nachgewiesen werden. Die Versuche wurden nun in einer eisernen Bombe mit eingekittetem Glasgefäß fortgesetzt, um die Möglichkeit einer Zerstörung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch die Emaille zu vermeiden. Das Glasgefäß hatte denselben Inhalt wie die Bombe, jedoch eine größere Oberfläche als diese. In diesem Gefäß wurde die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei der Beimengung wechselnder Mengen Sauerstoff beobachtet, jedoch blieb seine Menge an der Grenze der Nachweisbarkeit mittels Titansäure. Nun wurden dickwandige Glasröhren (1 m lang, 1.5 cm weit) verwandt, die an beiden Enden mit Glashähnen und Zündung versehen waren und in einen starken Gipsmantel gebettet wurden. In ihnen stieg die Menge des die Abkühlung überstehenden Wasser-

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 17 (1895), 100; 20 (1896), 430.

<sup>2</sup> Bildung von Stickoxyd usw. l. c. S. 4; vergl. auch nachfolgende Abhandlung.



stoffsuperoxyds bis auf 0.1 ‰, bezogen auf das Gewicht der eingefüllten Gasmasse, und zwar bei einem Mischungsverhältnis  $H_2 : O_2$  wie 4 : 3 entsprechend einer annähernd geschätzten Explosionstemperatur von  $3600^\circ$ . Allein dieser Wert war ziemlich schwankend — 0.1 ‰ stellt die obere Grenze dar —, und es erhellt unmittelbar, daß dieser Wert auf keinen Fall eine Gleichgewichtskonzentration sein kann, wenn man in Betracht zieht, daß unter den ganz gleichen Verhältnissen in den Bomben kein  $H_2O_2$  erhalten blieb. Offenbar wird bei der Abkühlung durch die Explosion gebildetes  $H_2O_2$  wieder zerstört, und da die Abkühlungszeit unter anderem auch von der Form des Reaktionsgefäßes abhängt, so wird in den einzelnen Gefäßen verschieden viel zerstört werden. Damit stimmt überein, daß in der engen langen Röhre, die die kürzeste Abkühlungszeit hat, auch am meisten  $H_2O_2$  erhalten bleibt.

Infolge dieser Unsicherheit war die weitere Verfolgung der Explosionsversuche beim  $H_2O_2$  zwecklos; denn ihre Voraussetzung ist ja eine Abkühlung ohne gar zu starke Zersetzung. Neuerdings wurde beim Studium der Zersetzungsgeschwindigkeit des  $H_2O_2$  auf anderem Wege im hiesigen Institute gefunden, daß Wasserstoffsuperoxyd bei ca.  $500^\circ$  so gut wie momentan zerfällt. Da nun nach den Diagrammen von LANGEN<sup>1</sup> die Abkühlungszeit bis auf  $300^\circ$  auf ca. 3—4 Sekunden zu schätzen ist, so kann bei regulärer Abkühlung eigentlich überhaupt kein  $H_2O_2$  erhalten bleiben. Wenn es trotzdem bei gewöhnlicher Temperatur noch vorhanden ist, so muß es eine abnorm rasche Abkühlung erlitten haben, und dies wird bei den Teilchen der Fall sein, die bei der Explosion direkt an die Wand des Gefäßes geschleudert werden. Auch bei dieser Auffassung erklärt die größere Oberfläche der engen Explosionsröhren die größere Menge  $H_2O_2$ . Daß man durch eine abnorm rasche Abkühlung beträchtliche Mengen  $H_2O_2$  konservieren kann, hat ja TRAUBE<sup>2</sup> gezeigt, der die Knallgasflamme auf Wasser richtete und hierin dann bis zu 0.74 ‰  $H_2O_2$  nachweisen konnte.

### 3. Bildung von Stickoxyd.

Von vornherein günstiger lagen die Verhältnisse bei der zweiten untersuchten Reaktion, der Bildung von Stickoxyd bei der Explosion von Knallgas mit Luft. Denn von Stickoxyd ist durch die Unter-

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. 18, 1894.



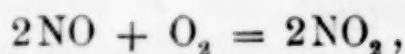
suchungen von V. MEYER und LANGER bekannt, daß es bei  $1200^{\circ}$  langsam zersetzt wird. Bei der Abkühlung waren also Temperaturen unter  $1200^{\circ}$  im Gegensatz zum  $\text{H}_2\text{O}_2$  von vornherein sicher ungefährlich. Über die Bildung von Stickoxyd bei der Knallgasexplosion liegen schon von BUNSEN<sup>1</sup> quantitative Angaben vor. Dieselben sind jedoch zu ganz anderen, analytischen Zwecken gegeben und für den vorliegenden Fall, wie weiter unten gezeigt wird, keineswegs sicher verwertbar.

Die Versuche wurden in einem BUNSENSchen Explosionseudiometer unter Verwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit ausgeführt. Das offene Ende des Eudiometers wurde gegen einen auf dem Boden einer Porzellanwanne befindlichen Gummistopfen geprefst, durch dessen Bohrung ein Glasrohr mit anschließendem Gummischlauch und Quetschhahn zu einem Quecksilbervorratgefäß führte, mit dessen Hilfe dem Gasgemisch rasch beliebiger Über- oder Unterdruck gegeben werden konnte. Zur Absorption des gebildeten NO bzw.  $\text{NO}_2$  diente eine dünne Schicht 10%iger Kalilauge über dem Quecksilber. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß gemessene Luftmengen mit gemessenen Mengen elektrolytisch — aus alkalischer Lösung an Nickelelektroden — entwickeltem Knallgas unter bekanntem Anfangsdruck zur Explosion gebracht und nach erfolgter Absorption die Volumabnahme beobachtet wurde. Da jedoch bei der Kleinheit des verwendeten Eudiometers die absolute Volumabnahme meist nur gering war, so mußten stets mehrere, möglichst gleichartige Versuche gemacht werden, um den Ablesungsfehler einigermaßen zu verkleinern. Trotzdem können die beobachteten Zahlen auf eine größere Genauigkeit als 10% keinen Anspruch machen.

Ein Beispiel mag die Ausführung der Versuche erläutern. In das Eudiometer wurden 12.65 ccm Luft bei  $21.8^{\circ}$  und Atmosphärendruck gebracht. Hierauf wurde Knallgas bis zu einem Gesamtvolumen von 25.65 ccm bei  $22^{\circ}$  und Atmosphärendruck zugelassen, und nachdem Vermischung durch Heben und Senken des Quecksilbergeäßes erreicht war, unter einem Überdruck von 523 mm Hg Explosion bewirkt. Da die hierdurch bewirkte Volumabnahme der Luft nur klein war, so wurde sie nicht gemessen, sondern nach erfolgter Abkühlung wieder Knallgas zugelassen bis zum Volum von 25.6 ccm ( $22^{\circ}$ , Atmosphärendruck), ein Überdruck von 522 mm

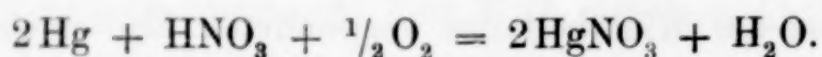
<sup>1</sup> Gasometrische Methoden, S. 72.

gegeben und explodiert. Das hierauf abgelesene Volumen der Luft betrug 12.00 ccm bei 21.0°. Reduziert man sämtliche Volumina auf 0°, so findet man eine Abnahme der Luft um 0.29 ccm oder um 2.47% pro Explosion von 100 Vol. Luft mit durchschnittlich 102 Vol. Knallgas unter dem Anfangsdruck von 753 + 522 mm Hg. Die Menge des gebildeten Stickoxyds beträgt nun  $\frac{2}{3}$  der Volumabnahme der Luft nach der Gleichung

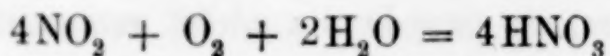


im vorliegenden Falle also 1.65%.

Auf diese Weise wurden die Zahlen der Tabellen 2—5 erhalten. Ein Vergleich dieser Zahlen mit den von BUNSEN<sup>1</sup> gegebenen zeigt, daß letzterer durchweg eine viel größere Volumabnahme der Luft gefunden. Es braucht aber dieser größeren Volumabnahme keineswegs auch eine größere prozentische Bildung von NO zu entsprechen. Denn BUNSEN hat ohne Absorptionsmittel direkt über Quecksilber gearbeitet und nach jedem Versuche sehr lange gewartet. Dadurch haben die gebildete salpetrige Säure und Salpetersäure mehr oder weniger stark auf das Quecksilber eingewirkt — BUNSEN beschreibt die Bildung von Kristallen von  $\text{HgNO}_3$  — und dieser Vorgang ist, gleichgültig wie man ihn sich vorstellt, stets mit der Aufnahme von Sauerstoff verbunden, nach der prinzipiellen Gleichung



Dies heißt aber nichts anderes, als daß nicht  $\frac{2}{3}$ , sondern irgend ein anderer kleinerer Bruchteil der beobachteten Volumabnahme primär gebildetem NO entspricht. Dadurch können aber die BUNSENSchen Versuche nicht mehr mit den mit Hilfe von Alkali als Absorptionsmittel ausgeführten verglichen werden. Denn bei diesen wurde durch Titration des in der Kalilauge enthaltenen Nitrits mittels Kaliumpermanganat erwiesen, daß mindestens 90% der Volumabnahme auf Rechnung von absorbiertem  $\text{NO}_2$  zu setzen sind. So wurde z. B. eine Volumabnahme von 4.90 ccm durch fortgesetzte Explosionen erzeugt. Rechnet man das verschwundene Gas als  $\text{NO}_2$ , so gebrauchen nach der Gleichung



obige 4.90 ccm zu ihrer Oxydation zu  $\text{HNO}_3$  1.75 mg  $\text{O}_2$ , während bei der Titration als nötig ermittelt wurde 1.86 mg.

<sup>1</sup> l. c.

In den folgenden Tabellen bedeutet  $P$  den Anfangsdruck bei der Explosion in mm Hg,  $V$  die Volumina Knallgas auf 100 Vol. Luft,  $v$  die beobachtete Abnahme in Prozenten; die vierte Kolumne gibt die Prozente des gebildeten Stickoxyds.

Tabelle 2.

$P$	$V$	$v$	% NO
450	88	0.33	ca. 0.22
460	124	1.54	1.02
455	220	3.68	2.45

Tabelle 3.

$P$	$V$	$v$	% NO
746	50	—	—
752	88	0.80	0.57
746	106	2.18	1.45
750	109	2.11	1.41
750	138	3.36	2.24
750	210	4.53	3.01

Tabelle 4.

$P$	$V$	$v$	% NO
1110	47	—	—
1277	89	1.48	0.98
1274	102	2.47	1.65
1275	126	3.38	2.25
1264	130	3.35	2.23

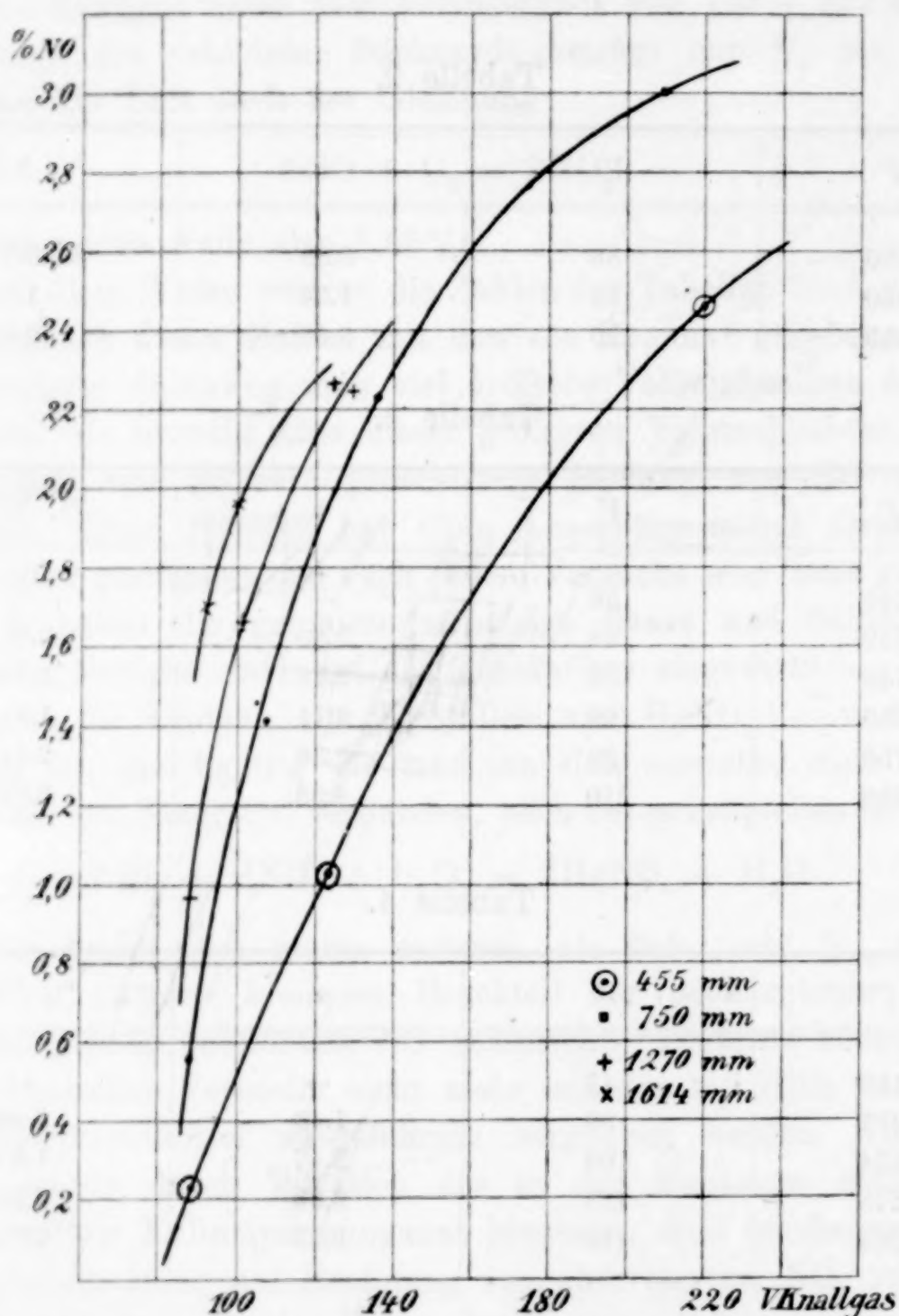
Tabelle 5.

$P$	$V$	$v$	% NO
1614	93	2.55	1.70
1614	100	2.94	1.96

Die vorliegenden Verhältnisse lassen sich am besten aus einer graphischen Darstellung entnehmen.



In Fig. 1 sind als Abszissen die Volumina Knallgas, als Ordinaten die Stickoxydkonzentrationen aufgetragen und jeweils die Punkte gleichen Anfangsdruckes zur Kurve verbunden. Dabei fällt der Fehler, den man begeht, wenn man z. B. die Drucke zwischen



1264 und 1277 mm als gleich ansieht, noch innerhalb der Versuchsfehler.

Im einzelnen ist der Verlauf der Kurven ein ähnlicher, nur diejenige für 455 mm verläuft etwas abweichend; es ist möglich, daß diese Abweichung durch die größere Unsicherheit des Wertes 0.22 % (vergl. oben) hervorgerufen wird. Die Kurve für 1614 mm konnte nach oben hin nicht weiter verfolgt werden, da die Versuchsanordnung den hohen Drucken auf die Dauer nicht standhielt.

Aus der Figur kann man unmittelbar die Abhängigkeit der Stickoxydbildung von Knallgasbeimengung und Anfangsdruck, d. h. also von der Temperatur und von der Konzentration des Sauerstoffs und Stickstoffs entnehmen. Die Abhängigkeit von der Temperatur ist selbstverständlich und qualitativ schon aus den Versuchen BUNSENS abzuleiten. Die Abhängigkeit vom Druck gibt sich äußerlich durch die Existenz einer besonderen Druckkurve für jeden Anfangsdruck zu erkennen. Erst wenn die Kurven zusammenfallen würden — etwa in einem weiter rechts gelegenen Gebiete höherer Temperatur, wozu auch eine Tendenz vorhanden zu sein scheint — wäre die Reaktion vom Druck unabhängig geworden. Wir entnehmen, um ein Beispiel zu geben, der Zeichnung die Werte von Stickoxyd und Anfangsdruck bei 95 und 120 Vol. Knallgas, also bei zwei bestimmten Temperaturen.

Tabelle 6.

95 Vol. Knallgas.

$P$	% NO
458	ca. 0.37
750	0.85
1270	1.40
1614	1.77

Tabelle 7.

120 Vol. Knallgas.

$P$	% NO
458	0.95
750	1.84
1270	2.10
1614	ca. 2.27

Die Betrachtung der Tabellen gibt sofort zu erkennen, daß bei ein und derselben Temperatur die Explosionen je nach dem Druck, z. B. zwischen 0.37 und 1.77% NO gebildet werden, und letztere Zahl ist noch keineswegs die obere Grenze. Dies lehrt aber unmittelbar, daß man es hier nicht mit Gleichgewichtskonzentrationen zu tun hat, denn diese müßten vom Druck (= Konzentration) unabhängig sein. Also zeigen auch diese Beobachtungen, daß das Massenwirkungsgesetz auf den vorliegenden Explosionsvorgang nicht ohne weiteres anwendbar ist, und man muß einen anderen Weg einschlagen, um die erhaltenen Resultate für die Feststellung des Gleichgewichts heranziehen zu können. (Vergl. die nachfolgende Abhandlung.)

*Göttingen, Institut f. physikalische Chemie, April 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1905.

## Zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen II.<sup>1</sup>

Von

W. NERNST.

Wiederholt findet man in der Literatur die Annahme, daß die Zusammensetzung eines Gasmisches nach erfolgter Explosion und Abkühlung dem Gleichgewichte entspräche, das bei der Explosionstemperatur sich einstellt.

Diese Anschauung schien mir von vornherein nicht statthaft;<sup>2</sup> wenn die Reaktionsgeschwindigkeit so groß ist, daß im Momente der Explosion das Gleichgewicht sich einstellt, so wird im allgemeinen, offenbar auch im Stadium der Abkühlung, die Reaktionsgeschwindigkeit einen hinreichenden Betrag besitzen, daß eine nachträgliche starke Verschiebung des Gleichgewichts eintritt. Dem entsprechend vereinigen sich z. B. Wasserstoff und Sauerstoff quantitativ zu Wasser, obwohl bei der Explosionstemperatur des Knallgases sicherlich eine nicht unbedeutende Dissoziation vorhanden ist. In der vorstehenden Arbeit findet sich ferner der Nachweis, daß die Mengen Wasserstoffsuperoxyd, die sich beim Verpuffen von Knallgas mit überschüssigem Sauerstoff vorfinden, infolge nachträglicher Zersetzung weit hinter denen zurückbleiben, die dem Gleichgewicht entsprechen.

Während es sehr schwierig sein dürfte, den Betrag der nachträglichen Verschiebung zu berechnen, scheint eine rechnerische Behandlung für den Fall möglich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht groß genug ist, um eine Einstellung des Gleichgewichts im Momente der Explosion zu erzielen. Dies ist der Fall bei der

---

<sup>1</sup> Im wesentlichen bereits auf der Naturforscherversammlung zu Breslau 1904 vorgetragen.

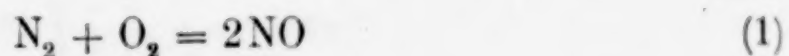
<sup>2</sup> Vergl. meine „Theoretische Chemie“, 1. Aufl., S. 532, (1893).



Bildung von Stickoxyd bei der Explosion von Knallgas mit beigemengter Luft, wie die in der vorhergehenden Abhandlung mitgeteilten Versuche zeigen.

In erster Annäherung werden wir nämlich den Explosionsvorgang uns so vorstellen können, daß sehr schnell die Maximaltemperatur erreicht wird und sich während einer gewissen Zeit erhält, um hierauf rasch abzufallen. Da nun die Reaktionsgeschwindigkeit bekanntlich mit abnehmender Temperatur rasch sinkt, so wird sie, wenn sie sogar bei der Maximaltemperatur relativ mäßige Beträge besaß, in der Abkühlungsperiode nur mehr geringe Veränderungen des betreffenden Systems bedingen können. Unter obigen Voraussetzungen werden nun aber die Prinzipien der chemischen Kinetik direkt anwendbar.

Wir wollen die Rechnung für den Fall der Bildung von Stickoxyd durchführen; hier gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit, der Gleichung:



entsprechend:

$$\frac{dc}{dt} = k_1 C^2 - k_2 c^2.$$

Die Konzentration  $C$  der atmosphärischen Luft beträgt, wenn  $p$  ihr Partialdruck und  $T$  die Maximaltemperatur der Explosion bedeutet,

$$C = \frac{p}{RT}$$

( $R$  Gaskonstante); diejenige  $c$  des gebildeten Stickoxyds beträgt

$$c = \frac{x p}{RT},$$

wenn  $x$  den Bruchteil der umgesetzten Luftmenge bedeutet. Da nun  $x$  stets klein gegen 1 ist, so wird schließlich mit hinreichender Annäherung

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{RT} (k_1 - k_2 x^2).$$

Für das Gleichgewicht gilt, wenn  $x_0$  die Gleichgewichtskonzentration bedeutet,

$$k_1 - k_2 x_0^2 = 0,$$

und somit wird

$$\frac{dx}{dt} = \frac{pk_1}{RT} \left( 1 - \frac{x^2}{x_0^2} \right).$$

Die Integration liefert, indem für  $x = 0$  auch  $t = 0$  gesetzt wird,

$$\ln \left( 1 + \frac{x}{x_0} \right) - \ln \left( 1 - \frac{x}{x_0} \right) = \frac{2pk_1}{RTx_0} \tau,$$

wenn  $\tau$  den Zeitraum bedeutet, während dessen die Maximaltemperatur herrscht. Setzen wir

$$\frac{2k_1}{2.302 \cdot RTx_0} = A,$$

so wird

$$\frac{x_0 + x}{x_0 - x} = 10^{A p \tau} = a, \quad (2)$$

oder

$$x = x_0 \frac{a - 1}{a + 1}. \quad (3)$$

Bei sehr grossen Gefässen dürfte  $\tau$  dem Drucke  $p$  direkt proportional sein; bei kleinen Gefässen, wo Konvektion und Strahlung aus dem Innern heraus mehr in den Vordergrund treten, wird  $\tau$  offenbar immer mehr unabhängig von  $p$  werden. Durch Probieren finde ich, dafs für die Versuche von Dr. FINCKH

$$\text{ca. } \tau \text{ prop. } p^{0.5}$$

zu setzen ist, so dafs schliesslich

$$a = 10^{B p^{1.5}}$$

wird, worin  $B$  eine neue Konstante ist.

Wir sehen allerdings, dafs wir bei dem Versuch, die Prinzipien der chemischen Kinetik auf den kurzen Moment der Explosion mit seinen überaus hohen Temperaturen anzuwenden, nicht ohne mehr oder weniger gewagte Annahmen auskommen; mit um so gröfserer Überraschung konstatierte ich, dafs die Prüfung an der Erfahrung insofern sehr günstig für obige Betrachtungen und Formeln ausfällt, als nicht nur die Beobachtungen von FINCKH sich ihnen vollkommen anschliessen, sondern auch, wie es scheint, sehr zuverlässige Werte der Gleichgewichtswerte  $x_0$  resultieren.

Im folgenden findet sich die Berechnung nach Gleichung (2) und (3) der in der vorstehenden Arbeit, Tabelle 6 und 7, mitgeteilten Zahlen.

Tabelle 1.

$$x = 2.05 \frac{a - 1}{a + 1}; a = 10^{0.55 p^{1.5}}$$

$p$	$x$ ber.	$x$ beob.	Diff.
0.458	0.39	ca. 0.37	-0.02
0.750	0.80	0.85	+0.05
1.270	1.47	1.40	-0.07
1.614	1.76	1.77	+0.01

Tabelle 2.

$$x = 2.23 \frac{a - 1}{a + 1}; a = 10^{1.5 p^{1.5}}$$

$p$	$x$ ber.	$x$ beob.	Diff.
0.458	1.10	0.95	-0.15
0.750	1.80	1.84	+0.04
1.270	2.19	2.10	-0.09
1.614	2.23	ca. 2.27	+0.04

Der Druck  $p$  ist in obigen Tabellen in mm. Hg ausgedrückt; der Gang der beobachteten Zahlen in der Abhängigkeit vom Druck ist also ganz im Sinne unserer Betrachtungen, und es ist damit zugleich äußerst wahrscheinlich gemacht, daß es sich um eine Reaktion handelt, deren Mechanismus der Gleichung (1) entspricht.

In Tabelle 1 handelte es sich um Gemische von 95 Vol. Knallgas + 100 Vol. Luft, in Tabelle 2 um solche von 120 Vol. Knallgas + 100 Vol. Luft; sie enthielten also auf 1 Vol.  $H_2$  1.58 bzw. 1.25 Vol. Luft. Nach den Druckmessungen von LANGEN<sup>1</sup> berechnen sich daraus die absoluten Explosionstemperaturen 2580 bzw. 2675°. In der folgenden kleinen Tabelle finden sich unter I die früher von mir (l. c.) auf ganz anderem Wege erhaltenen Gleichgewichtswerte, unter II die hier gewonnenen nebeneinander gestellt.

<sup>1</sup> l. c. S. 51.



Tabelle 3.

<i>T</i>	I	II
2580	2.04	2.05
2675	2.37	2.23

Aus der überraschend guten Übereinstimmung scheint hervorzugehen, daß es in der Tat möglich ist, auf dem angegebenen Wege zu relativ sicheren Werten für chemische Gleichgewichte bei sehr hohen Temperaturen zu gelangen.

Insbesondere dürfte obige Methode auf endothermische Kohlenstoffverbindungen, die sich bei hohen Temperaturen bilden, anwendbar sein. — Bisweilen wird es möglich sein, auch von der anderen Seite aus das Gleichgewicht zu ermitteln; im obigen Falle z. B. wären Versuche erwünscht gewesen, bei denen Stickoxyd mit Knallgas verpufft wurde, unterblieben aber der experimentellen Hindernisse willen.

Eine von der obigen abweichenden Methode zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte bei Explosionsvorgängen besteht in der Messung des Maximaldruckes der Explosion; einige gelegentliche Anwendungen in dieser Richtung finden sich bereits in der Monographie von MALLARD und LE CHATELIER.<sup>1</sup> Folgende Schlussfolgerungen aus den bisherigen Messungen sind meines Wissens noch nicht gezogen.

1. Geht man von der durch viele Versuche gestützten Annahme aus, daß die sogenannten permanenten zweiatomigen Gase gleiche Molekularwärme besitzen, so muß, wenn man Knallgas einmal mit Zusatz von Stickstoff, dann mit einem äquimolekularen Überschuss von Wasserstoff verpufft, im zweiten Falle infolge praktisch völliger Zurückdrängung der Dissoziation der Maximaldruck entsprechend wachsen. Der Zusammenstellung von LANGEN (l. c. S. 8) entnehme ich folgende von BERTHELOT und VIEILLE gefundene Zahlen. Bei einem Zusatz von drei Molen inerte Gase zu einem Mol durch die Explosion gebildeten Wassers ergaben sich die Maximaldrucke 6.89 bzw. 7.06 Atm., also eine Erhöhung um 2.4 %. Hieraus läßt sich eine Dissoziation des Wassers im Betrage von etwa 2.6 % schätzen; dieselbe würde einer Temperatur von etwa 2300° (absolut) entsprechen. Der Wert ist nicht unwahrscheinlich.

<sup>1</sup> *Ann. d. Mines* 8 (1883), 4.

2. Fügt man anstatt Wasserstoff Sauerstoff hinzu, so wird die Dissoziation ebenfalls praktisch völlig zurückgedrängt; hier aber tritt eine Wasserstoffsuperoxydbildung ein, die teils wegen der Kontraktion, teils wegen der Wärmeabsorption den Maximaldruck erniedrigen muß. In der Tat fanden BERTHELOT und VIEILLE bei Zusatz von 3 Mol. Sauerstoff 6.78 Atm. (gegen 7.06 Atm. bei Zusatz von  $H_2$ ); ebenso fanden MALLARD und LE CHATELIER bei einem Zusatz von 1.44 Mole inerten Gases 8.20 bei Zusatz von  $O_2$  und 8.44 bei Zusatz von  $H_2$ . Schätzungsweise läßt sich daraus eine Bildung von ca. 6%  $H_2O_2$ , einer Temperatur von  $2600^\circ$  absolut ableiten, eine Zahl, die von meinen früheren Berechnungen<sup>1</sup> sich nicht mehr entfernt, als die Unsicherheiten der Rechnung und Beobachtung betragen.

Selbstverständlich kann es sich bei der Kleinheit der in Frage kommenden Differenzen nur um eine rohe Schätzung handeln; aber es ist Aussicht vorhanden, durch Verfeinerung der Meßmethoden des Maximaldruckes diese Differenzen scharf zu bestimmen und so auf einem neuen Wege zu einem Einblick in das chemische Gleichgewicht bei sehr hohen Temperaturen zu gelangen.

Die Ergebnisse der beiden vorstehenden Arbeiten lassen sich dahin zusammenfassen, daß es im allgemeinen nicht statthaft ist, wie öfters geschehen, aus der Analyse der Verbrennungsprodukte einer Gasmasse auf das chemische Gleichgewicht im Momente der Explosion zu schließen.

Insbesondere sind die Mengen Wasserstoffsuperoxyd, die sich nach Verpuffung von Knallgas mit überschüssigem Sauerstoff finden, viel kleiner, als dem Gleichgewicht entspricht.

Zwei Wege scheinen aber zum Ziele zu führen, wie an einigen Beispielen gezeigt wurde; erstens die Anwendung der Prinzipien der chemischen Kinetik auf hinreichend langsam verlaufende Reaktionen, zweitens die Messung des Maximaldruckes der Explosion.

---

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* OSTWALDS Jubelband 46 (1893), 720.

*Göttingen, Institut f. physikalische Chemie, April 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1905.



## Über die Löslichkeit des Phosphors in Äther und Benzol.

Von

A. C. CHRISTOMANOS.

Mit 3 Figuren im Text.

Um die Löslichkeit des gewöhnlichen gelben Phosphors in Äther und Benzol festzustellen, dafs heisst den Phosphorgehalt der bei verschiedenen Temperaturen von 0° bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels gesättigten Lösung desselben zu bestimmen, schlug ich vier verschiedene Wege ein, indem ich entweder den von einer bestimmten Gewichtsmenge ungelöst zurückgebliebenen Phosphor zurückwog, oder den in einem gewissen Volum der erzielten Lösung enthaltenen Phosphor nach Verdunstung des Lösungsmittels durch Wägung des Rückstandes berechnete, oder eine gewisse Anzahl von Kubikzentimetern der Lösung wog und dann nach meiner Methode<sup>1</sup> durch Kupfernitrat, Brom und Salpetersäure den Phosphor oxydierte und als Magnesiumphosphat bestimmte, oder endlich nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung im BECKMANNSchen Apparat.

Die unter gleichem Luftdruck bei verschiedenen Temperaturen hergestellten gesättigten Lösungen wurden erhalten durch Einbringung von ungefähr 5 g Phosphor für die Versuche mit Äther und von 10 g Phosphor für die Versuche mit Benzol in vorher gewogene, trockne und mit getrocknetem Kohlensäuregas gefüllte, gleich grofse und mittels Glasstöpsel verschließbare Fläschchen, Abwägen derselben, Einfüllen von je 50 ccm Äther oder Benzol, neues Wägen und Einstellen derselben unter häufigem Schütteln auf 48 Stunden in Thermostaten bei Temperaturen von 0—35° für

<sup>1</sup> CHRISTOMANOS, Quantitative Bestimmung des Phosphors in Lösungen, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 312.



den Äther und von 0—82° für das Benzol. Für die Ätherlösungen wurden 8 Fläschchen verwandt, für die Benzollösungen deren 16.

Die Phosphorstückchen aus HEMPELS dünnem Stangenphosphor wurden mittels Pinzette aus dem Wasser gehoben, in ausgekochtes destilliertes Wasser getaucht, sorgfältig mit feinem Filtrierpapier abgetrocknet, in Äther oder in Benzol hin und her bewegt, wieder schnell abgetrocknet und in die mit Kohlensäure beschickten Fläschchen gebracht und gewogen, worauf sogleich das Lösungsmittel eingetragen und wieder gewogen wurde. Nach 48stündigem Verweilen im Thermostaten wurde das Gewicht der Fläschchen wieder konstatiert. Beim Benzol ergab sich dabei keine Differenz, beim Äther aber zeigte sich, trotz des fast konstanten Gewichtes, eine besonders bei den niedrigeren Temperaturen merkbare, wenn auch kleine Volumkontraktion. Die aus der Verdrängung der Kohlensäure durch den eingetragenen Phosphor erzeugte Gewichts-differenz zu berechnen, wurde vernachlässigt, dagegen die von den 50 ccm des Lösungsmittels verdrängte Kohlensäure (50 ccm bei 0° und 760 mm Barometerstand = 0.09886 g) jedesmal berücksichtigt. Einige Fläschchen blieben 60 Tage lang bei Temperaturen von 25—30° im Dunklen ausgesetzt und wenn die Temperatur nicht immer konstant war, wurde die Lösung vor der Probenahme immer um 3—4° erkalten lassen, um sicher die Lösung bei dieser niedrigeren Temperatur gesättigt zu bekommen.

1. Das Zurückwägen des ungelöst zurückgebliebenen Phosphors nach dem Abgießen der Lösung ergab nur annähernd genaue Resultate, da beim Überleiten von trockener Kohlensäure über die benetzten Phosphorreste, diese nur schwer ganz trocken wurden und sich etwas Phosphor verflüchtigte.

2. Die Wägung des nach dem Verdunsten des Lösungsmittels von 10 oder 20 ccm Lösung in einem Strom trockener Kohlensäure zurückbleibenden, also gelöst gewesenen Phosphors, ergab noch ungenauere Resultate, da sich der Phosphor schon mit dem Lösungsmittel merklich verflüchtigt. Deshalb sind auch die Ergebnisse der Versuche GIRANS nicht richtig.<sup>1</sup>

3. Die besten Resultate wurden erzielt durch Oxydation des in 10 oder 20 ccm Lösung enthaltenen Phosphors. Die mit einer Pinzette in einen Kochkolben gebrachte Lösung wurde gewogen, nach meiner Methode<sup>2</sup> 10%ige Kupfernitratlösung bis zum Blau-

<sup>1</sup> H. GIRAN, solubilité du phosphore, *Journ. Phys.* 4, II, Nov. 1903, S. 807.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 41, 313.

bleiben hinzugefügt, etwas geschüttelt, auf dem Sandbade erwärmt, Brom hinzugetan, bis zur blaugrünen Lösung erhitzt, konzentrierte Salpetersäure zugesetzt und zur Verjagung der roten Dämpfe gekocht, hierauf verdünnt, mit Ammoniak übersättigt und mit Magnesiummischung gefällt. Über die Genauigkeit dieses Verfahrens siehe<sup>1</sup>

4. Zur Kontrolle wurde auch die Gefrierpunktserniedrigung der Lösung im BECKMANNSchen Apparate vorgenommen. So wurden z. B. eigens für diesen Versuch einerseits eine bei 18° gesättigte Lösung von Phosphor in Benzol hergestellt, deren Phosphorgehalt nach den obigen Methoden wiederholt zu 3.0921 % gefunden worden war, und anderseits thiophenfreies Benzol bei + 5.4° zum Gefrieren gebracht.

In das Gefriergefäß des BECKMANNSchen	
Apparates wurden eingetragen . . . . .	15.401 g Benzol;
dazu wurden gebracht von obiger Phosphorlösung	3.747 „
	<hr/>
Gesamtgewicht	19.148 „

das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Phos-	
phors abgezogen . . . . .	0.116 „
	<hr/>
Effektives Benzol im Gefriergefäß . . . . .	19.032 g d. i.

der Wert von  $L$  in der folgenden Formel von OSTWALD für die Molekulargewichtsbestimmung.

Für den Gefrierpunkt des reinen Benzols wurde	
das BECKMANNSche Thermometer eingestellt auf . .	3.950°
nach Zugabe der Phosphorlösung war der Gefrierpunkt	3.705°
	<hr/>
mithin Gefrierpunktserniedrigung $D =$ . . . . .	0.245°

Nach der Formel  $M = \frac{100 \cdot s \cdot K}{D \cdot L}$  oder  $s = \frac{M \cdot D \cdot L}{100 K}$ , wo die Konstante  $K = 50.0$  und das Molekulargewicht  $= P_4 = 124$ ,<sup>2</sup> wurde die in 3.747 g Phosphorlösung von 18° enthaltene Phosphormenge  $s$  gefunden = 0.1156 g oder 3.0861 %.

Die nach den obigen Methoden aufgefundenen Zahlen für die Mengen des Phosphors in Gramm, die sich in den gesättigten

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 41, 314.

<sup>2</sup> NASINI und E. PATERNO, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 453. — V. MEYER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1893, 1453. — W. HERTZ, *Zeitschr. phys. Chem.* 6 (1890), 358.



Lösungen verschiedener Temperaturen von je 100 g Äther und Benzol gelöst vorhanden, stimmten natürlich nicht immer mit mathematischer Genauigkeit und zeigten bei der zweiten und dritten Dezimalstelle oft merkliche Abweichungen; so bei den gesättigten Lösungen zwischen 15 und 25° für den Äther und zwischen 15 und 28° für das Benzol. Dennoch konnte ein Löslichkeitsdiagramm aufgestellt werden, demzufolge die Löslichkeit sowohl in Äther, wie auch in Benzol mit der Temperatur des Lösungsmittels stetig wächst und, wenn man von kleinen Ausbuchtungen<sup>1</sup> der Löslichkeitskurve bei den erwähnten Temperaturen absieht, der Hauptsache nach eine gerade Linie bildet, welche die Achse der Temperaturen bei  $-10^{\circ}$  für den Äther und bei  $-14^{\circ}$  für das Benzol schneiden würde.

Das folgende Diagramm stellt die Löslichkeit von Phosphor in Grammen in je 100 g Äther oder Benzol bei verschiedenen Temperaturen über  $0^{\circ}$  bis zum Siedepunkt der Lösungsmittel dar.

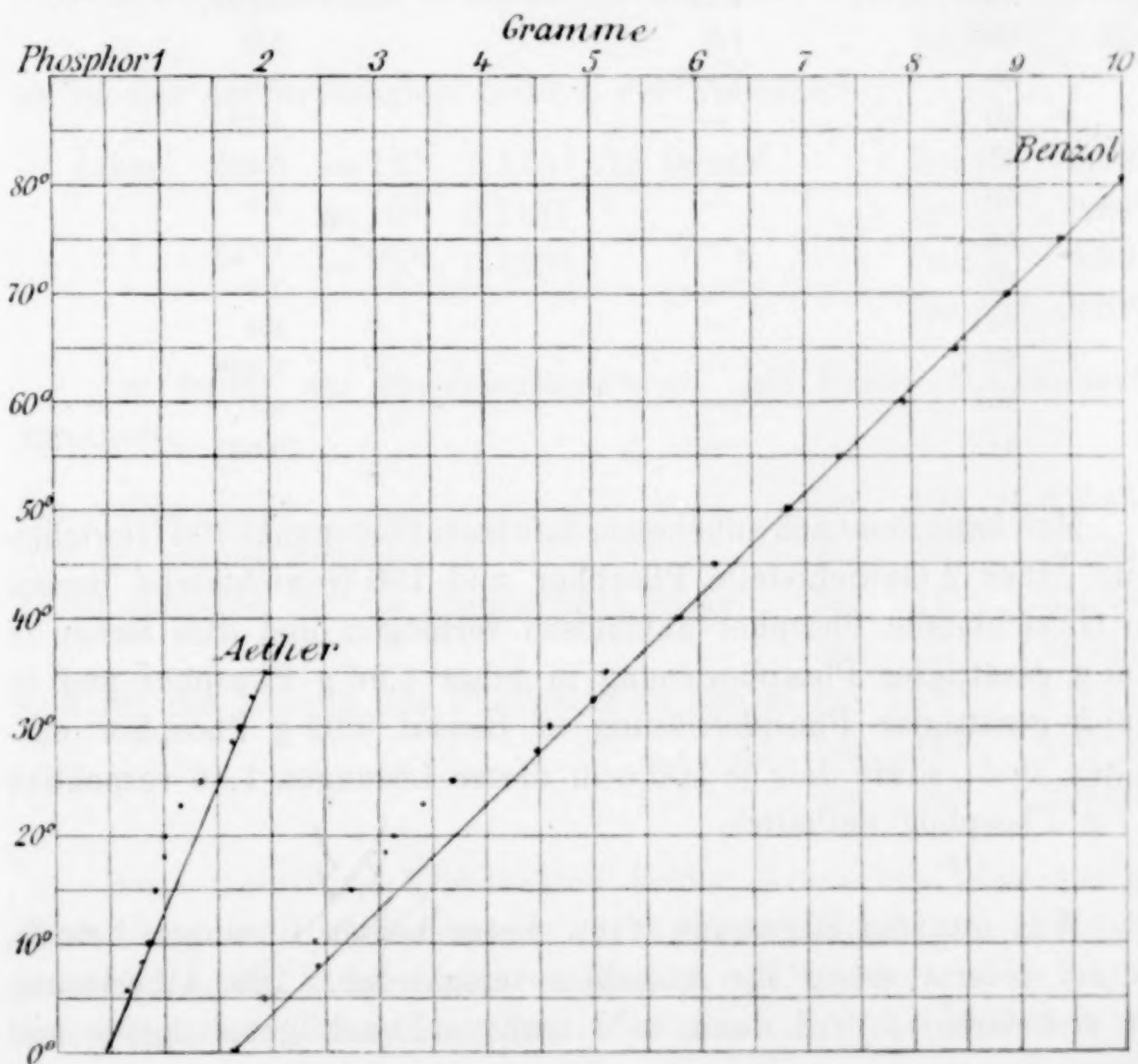


Fig. 1.

<sup>1</sup> Die unten folgenden Zahlen sind Mittelwerte von mehrfachen Analysen; da infolge der schwierigen Einhaltung der Temperaturen und möglicher Ano-



In Zahlen ausgedrückt lösen 100 g Äther und 100 g Benzol bei den Temperaturen von 0—35° für den Äther und von 0—81° für das Benzol folgende Mengen gewöhnlichen gelben Phosphors in Grammen auf:

Temperatur	100 g Äther	100 g Benzol
—	—	—
0°	0.4335 g Phosphor	1.513 g Phosphor
5	0.62	1.99
8	0.79	2.31
10	0.85	2.4
15	0.9	2.7
18	1.005	3.1
20	1.04	3.21
23	1.121	3.3995
25	1.39	3.7
28	1.601	4.35
30	1.75	4.601
33	1.8	5.0
35	1.9984	5.17
40	—	5.75
45	—	6.105
50	—	6.8
55	—	7.315
60	—	7.9
65	—	8.4
70	—	8.898
75	—	9.4
81	—	10.027

Man kann demnach annehmen, daß beim Siedepunkt 100 Gewichtsteile Äther 2 Gewichtsteile Phosphor und 100 Gewichtsteile Benzol 10 Gewichtsteile Phosphor aufzulösen vermögen und daß ferner in 100 g gesättigter Phosphorlösung in Äther 1.96 g Phosphor und in 100 g gesättigter Phosphorlösung in Benzol 9.09 g Phosphor enthalten sind, sowie daß je 100 ccm dieser Lösungen 1.46 respektive 8.7 g Phosphor enthalten.

Was nun die Eigenschaften dieser beiden Lösungen betrifft, so ist vorerst schon ihr Aussehen verschieden. Die Ätherlösung ist erst farblos, wird dann bald trüb, schwach grünlichgelb und

mahlen bei der Analyse derartige Schwankungen unvermeidlich waren, dürften diese Ausbuchtungen, die überdies minimal sind, von keiner besonderen Bedeutung und die Annahme der geraden Linie berechtigt sein.

matt fluoreszierend und nach einigen Tagen satt hellgelb, während die Benzollösung klar bleibt und erst nach längerer Zeit blafsgelb wird. Beide Lösungen scheiden bei längerem Stehen in geschlossenen Flaschen am Boden und an den Gefäßwänden, besonders beim Sinken der Temperatur und beim Belichten, hellgelben bis dunkelorange-gelben Phosphor in Form eines subtilen, pulverigen Anfluges ab, der sich besonders bei der ätherischen Lösung bei Erhöhung der Temperatur auf den früheren Grad zwar etwas vermindert, aber nicht mehr wieder ganz auflöst. In schwarzen oder gelben Flaschen erhält sich die Ätherlösung lange unverändert, für die beständigere Benzollösung genügt es, sie im Dunkeln aufzubewahren.

Ist das spezifische Gewicht

des reinen Äthers bei 15°	0.7201,	des reinen Benzols bei 10°	0.8898
	bei 19°		bei 15°
	bei 25°		bei 20°
			bei 25°

so ist das der gesättigten Lösung des Phosphors

in Äther	bei 13°	0.7257,	in Benzol	bei 13°	0.8959
	bei 19°	0.7187		bei 19°	0.8912
	bei 25°	0.7283		bei 22°	0.8875
				bei 25°	0.8861

Ist ferner der Brechungsexponent, mit FÉRY'S Diffraktometer gemessen,

für reinen Äther	. . . . .	bei 19°	1.3554525
und für reines Benzol	. . . . .	bei 19°	1.5063831
so ist derselbe für die ätherische Lösung	. . . . .	bei 19°	1.3565462
		bei 25°	1.3543500
und für die Lösung des Phosphors in Benzol		bei 11.9°	1.5129453
	" "	bei 19°	1.5107379
	" "	bei 25°	1.5063800

Beim freiwilligen Verdunsten beider Arten von Lösungen auf dem Uhrglase kristallisiert der sich sofort abscheidende Phosphor aus Äther (Fig. 2) im regulären System in Oktaëdern oder Doppeltetraëdern, aus Benzol dagegen in langen und dicken Prismen oder säulenförmigen Nadeln (Fig. 3), diesich vielfach verzweigen, tannennadelartige Ansätze aufweisen und sich meist an den Spitzen und Kanten durch Oxydation unter dem Deckgläschen des Mikroskops

abrunden. Beim langsamen Verdunsten im Reagenzrohre bilden sich mitunter grofse Kristalle aus; dieselben sind durchsichtig bis durchscheinend, bei Benzol zuweilen milchig trüb, glänzend und lichtbrechend.

Betropft man Filtrierpapier mit diesen Lösungen und läfst dieselben sodann freiwillig verdunsten, so gibt sich alsbald ein prächtiges

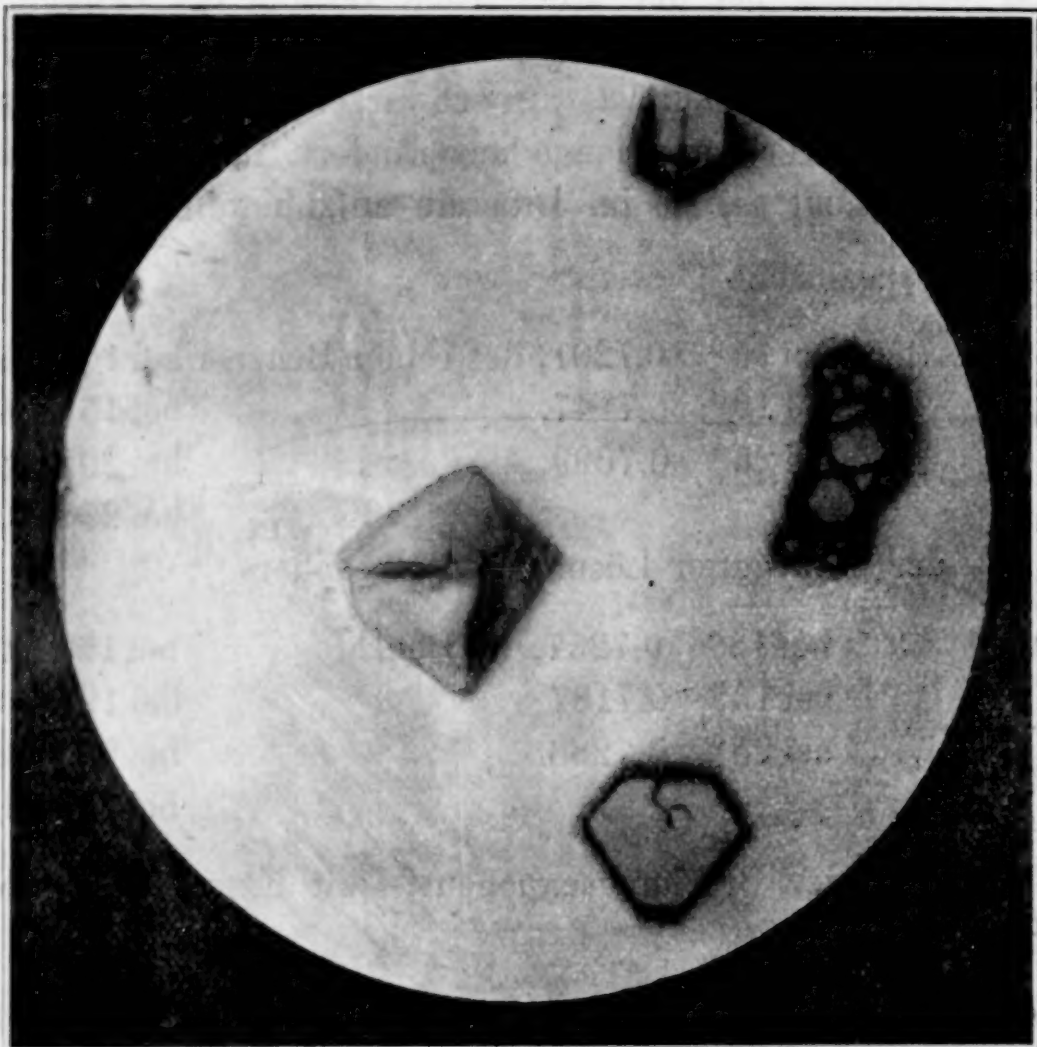


Fig. 2. Phosphorkristalle aus Äther.

Phänomen kund, das zwar an das Experiment der Selbstentzündung einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff bei deren Verdunstung auf Filtrierpapier erinnert, aber dennoch ganz verschieden ist. Sobald nämlich eine selbst nur mäßig konzentrierte Phosphorlösung in Schwefelkohlenstoff auf damit durchtränktem Papier eingetrocknet, beginnt an den Kontouren des Fleckes der Lösung erst ein schwaches Phosphoreszieren, dann eine schwache, immer stärker werdende Entwicklung weissen Rauches, worauf infolge der Wärmeentwicklung bei der Oxydation des fein verteilten Phosphors sich dieser entzündet und die rasch über die Papieroberfläche dahingleitende Flamme auch das Papier verkohlt und entzündet. Wiederholt



man dasselbe Experiment mit den beiden beschriebenen Lösungen, so findet eine wirkliche Entflammung des Phosphors und des Papiers nur bei einer sehr konzentrierten Phosphorlösung in Benzol statt, bei Äther und mäßig konzentrierter Benzollösung dagegen nicht.

Die Ätherlösung vertrocknet sehr rasch, worauf sofort eine heftige Rauchentwicklung aus den Rändern der eingetrockneten Lösung erfolgt. Fast gleichzeitig, oder vielmehr einen Augenblick zuvor, zeigt sich ein matt grünlichgelber Lichtschein an einem Punkte

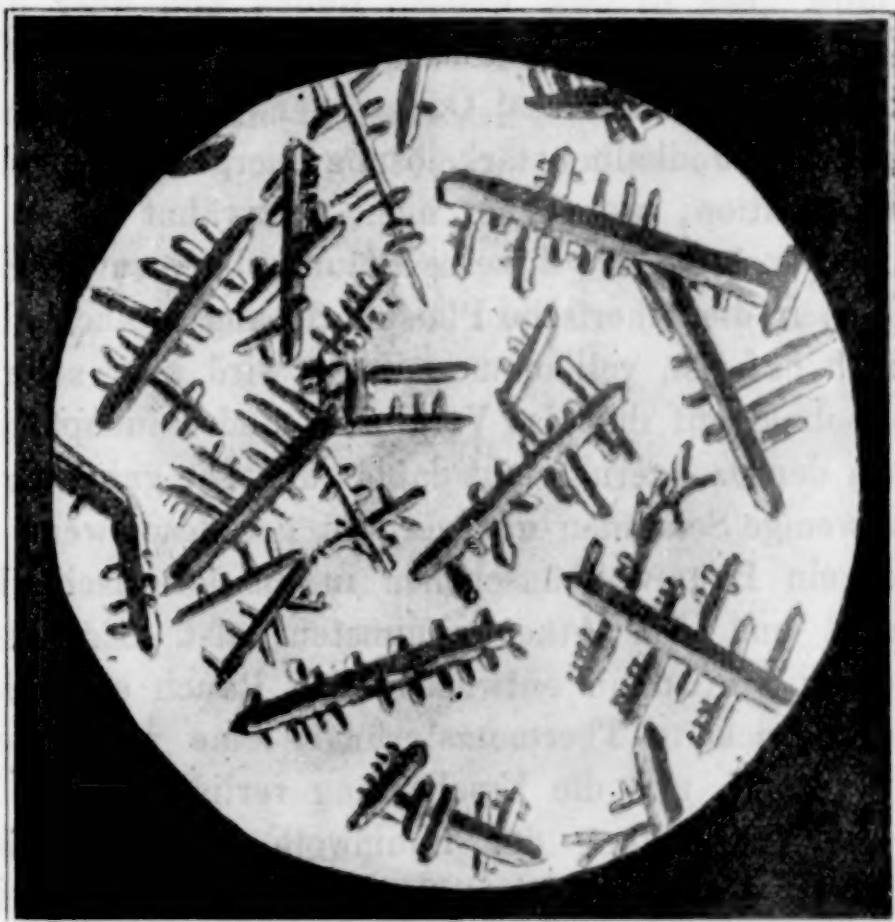


Fig. 3. Phosphorkristalle aus Benzol.

dieses Randes, der sich nach beiden Seiten rasch fortpflanzt, während die Entwicklung des weißen Rauches allmählig schwächer wird, um mit dem Vorüberziehen des Lichtscheines gänzlich aufzuhören. Dieser hell phosphoreszierende Lichtschein verbreitet sich hierauf, gleichmäßig rasch fortschreitend, über die ganze Papierfläche innerhalb des Randes bis zur gegenüberliegenden Seite desselben und erlischt dort plötzlich. Dabei ist an den verglimmenden Stellen eine schwache Temperaturerhöhung bemerkbar, welche aber nicht hinreicht, das Papier anzuzünden oder auch nur durch und durch zu verkohlen. Meistens wird dabei das Papier gar nicht angegriffen und höchstens an jenen Punkten stellenweise geschwärzt, aber nicht verkohlt, an

denen sich die ätherische Phosphorlösung dichter aufgehäuft oder ein mitgerissenes Phosphorstückchen abgesetzt hatte. Der Versuch ist besonders schön im Dunkeln und das Leuchten wird in Gegenwart von Salzsäurerauch intensiver.

Während das betropfte und noch nicht eingetrocknete Papier, wie die Phosphorlösung selbst, nach Phosphor riecht, entwickelt sich mit dem ersten Auftreten des Rauches des verglimmenden Phosphors ein ausgesprochener Geruch nach Ozon, welcher nicht nur von dem sich bildenden Phosphortrioxyd, sondern wirklich vom Ozon herrührt. Ein in dem weißen Rauch und über den dahinschwebenden Lichtschein der Phosphoreszenz gehaltenes feuchtes oder trockenes (SCHÖNBEINSCHES) Ozonpapier, durch Eintauchen von Papierstreifen in Jodkaliumstärkelösung hergestellt, zeigt sofort kräftige Ozonreaktion, wobei ich nicht unerwähnt lassen will, daß auch die phosphorige Säure dieselbe Bläuung hervorruft. Ein solcher Papierstreifen, in die ätherische Phosphorlösung getaucht, bleibt, solange er noch nass ist, vollkommen weiß, wird aber sofort intensiv violettblau, sobald auf ihm das Verglimm- und Rauchphänomen beginnt. Auch der Ozongeruch tritt dabei auf. Die ganze Erscheinung dauert nur wenige Sekunden und verläuft geradeso, wenn man statt des Papiers ein Baumwollbäuschchen in die ätherische Phosphorlösung taucht und den Äther abdunsten läßt. Erst tritt helle Phosphoreszenz ein, dann entwickelt sich Rauch und Lichtschein, wobei eine umwickelte Thermometerkugel eine schwache Wärmeentbindung anzeigt, und die Erscheinung verlöscht unter Bräunung oder teilweiser Verkohlung der Baumwolle. Ein Streifen blauen Lakmuspapiers, der durch eine frische Ätherlösung blau bleibt, durch eine alte aber gerötet wird, erscheint nach dem Verglimmen stark gerötet.

Papier, das mit einer Phosphorlösung in Benzol befeuchtet worden, zeigt dieselbe Erscheinung, jedoch viel intensiver. Dabei entflammt häufig das Benzol und verkohlt das Papier, ohne es zu verbrennen oder zu durchglühen. Ein starkes Auftreten von Ozon wird hier nicht beobachtet, wohl aber Bläuung von Jodstärkepapier.

Beim Annähern von mit Ätherlösung befeuchtetem Papier oder Baumwolle an ein + oder — geladenes Elektroskop, wird dieses im Moment des Verglimmens entladen, wobei dieses radioaktive Verhalten dem Auftreten von Ozon zuzuschreiben ist.

Die Reaktion, die ich beim Vermischen von Kupfersulfat- oder Kupfernitratlösungen mit Phosphorlösungen in Äther oder Benzol

beobachtete<sup>1</sup> und die in der Bildung von Metallphosphür bestand, tritt auch bei der Einwirkung dieser Lösungen auf Silber, Merkuro- und Merkurinitrat, auf Gold und Platinchlorid ein. Die kristallsplitterähnlichen Niederschläge von Silber und Goldphosphür sind ebenfalls schwarz, die des Quecksilbers grau, doch ist deren Zusammensetzung keine konstante.

---

<sup>1</sup> CHRISTOMANOS, Quantitative Bestimmung des Phosphors in Lösungen, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 309.

*Athen, Universitätslaboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. November 1904.



## Beiträge zur Kenntnis der Stanniverbindungen.

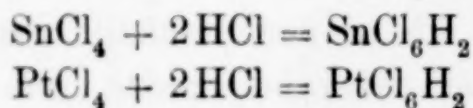
Von

I. BELLUCCI und N. PARRAVANO.

Inhalt: Einleitung. — 1. Vergleich zwischen den Platin- und Stannichlorwasserstoffsäuren. — 2. Konstitution der Stannate. — 3. Allgemeine Betrachtungen.

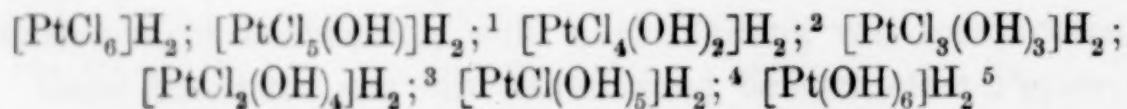
### Einleitung.

Bemerkenswert ist die Analogie, welche zwischen den Verbindungen, die Stannichlorid  $\text{SnCl}_4$  und Platinchlorid  $\text{PtCl}_4$  mit zwei Molekeln Salzsäure bilden, herrscht, und zwar zwischen den Stanni- und Platinchlorwasserstoffsäuren:



welche beide Säuren 6 Molekeln Kristallwasser enthalten.

Die Stannichlorwasserstoffsäure, und ebenso die Chlorstannate, sind jedoch nicht zum Gegenstand zahlreicher und ausgedehnter Studien gemacht worden, während Platinchlorwasserstoffsäure und Chlorplatinate unter verschiedenen Gesichtspunkten behandelt worden sind. Wir wollen uns hiermit besonders auf die neuerdings ausgeführten Arbeiten beziehen, welche die Existenz einer Reihe Säuren festgestellt haben, die von Platinchlorwasserstoffsäure ausgehend, durch graduelle Substitution der Chloratome des letzteren vermittle der Hydroxyle zur Hexa-oxyplatinsäure:



<sup>1</sup> MIOLATI und BELLUCCI, *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 209.

<sup>2</sup> MIOLATI, *Z. anorg. Chem.* **22** (1900), 445.

<sup>3</sup> MIOLATI und PENDINI, *Z. anorg. Chem.* **33** (1903), 254.

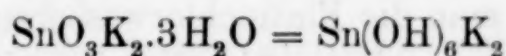
<sup>4</sup> BELLUCCI, *Gazz. Chim. Ital.* **33** (1903), 134.

<sup>5</sup> BELLUCCI, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 168.

gelangt, welche man nunmehr vollständig nennen kann, und die in der Mineralchemie das erste Beispiel der Fähigkeit des Hydroxyls gewährt, die wir als halogenisch bezeichnen, nämlich ebensoviele Halogenatome substituieren zu können, indem es mit dem Metall eine Reihe komplexer Anionen bildet, sei es vermischte (chlorurierte und hydroxylierte), sei es auch nur hydroxylierte (z. B.  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$ ).

Und nach allem, was man bisher über die Hexa-oxyplatinsäure kennt, kann man wohl behaupten, daß das Anion  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]''$  eine der des Anions  $[\text{PtCl}_6]''$  jedenfalls gleiche Stabilität besitzt, und in anderen das Zinn betreffenden Fällen, kann man, wie wir sehen werden, annehmen, daß der hydroxylierten Form  $[\text{R}(\text{OH})_6]''$  eine bedeutendere Stabilität als der chlorurierten Form  $[\text{RCl}_6]''$  zukommt, gleichsam als ob das Hydroxyl eine größere halogenische Fähigkeit als diejenige des Chlors, komplexe Anionen zu bilden, besäße.

Eben in Rücksicht auf diese Reihe hydroxylierter Verbindungen, die von Platinchlorwasserstoffsäure herkommen, haben wir es für zweckmäßig gehalten, von demselben Gesichtspunkt aus, die Stannichlorwasserstoffsäure  $\text{SnCl}_6\text{H}_2$  in Betracht zu ziehen. Hierzu sind wir nicht nur durch die große Analogie der Konstitution dieser beiden Säuren und den Isomorphismus ihrer Kaliumsalze bewogen worden, sondern noch mehr dadurch, daß das Kaliumplatinat  $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{K}_2$  auch als isomorph<sup>1</sup> mit dem seit langer Zeit bekannten Kaliumstannat erwiesen ist. Hieraus liefs sich a priori schließen, daß auch dem Kaliumstannat, und im allgemeinen den Stannaten, die Formel  $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{K}_2$ :



gehört, eine Hypothese, die sich auch auf die Existenz von Plumbaten des Typus  $\text{PbO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , die gleichfalls der Chlorbleisäure oder den Chlorplumbaten entsprechen, stützt.

Die Tatsache dieser weitgehenden Übereinstimmung zwischen den Stannaten und den Plumbaten von 3 Molekeln Wasser, in Verein mit dem Isomorphismus der Stannate mit den Platinaten, und mit vielen chemischen Eigenschaften der Stannate, welche an sich selbst zugunsten der neuen Auffassung  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}'_2$  sprachen, haben uns veranlaßt, wie wir schon gesagt haben, zuerst die Stannichlorwasserstoffsäure, die bisher wenig oder gar nicht bekannt war, zu untersuchen, indem wir sie mit der Platinchlorwasserstoffsäure

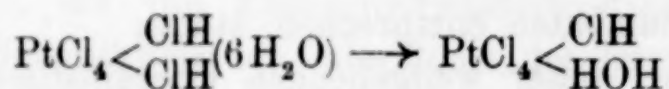
<sup>1</sup> BELLUCCI, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 168.

verglichen, und die oben angegebene Richtung der Versuche verfolgten, die wir nachher auf die Stannate ausgedehnt haben. Während die Prüfung der Chlorzinnsäure die sehr beschränkte Beständigkeit des Anions  $[\text{SnCl}_6]''$  ins klare stellt, hat uns das Studium der Stannate zu dem Schlufs geführt, der, unserer Meinung, nach aufer Zweifel gestellt hat, dafs ihnen, statt der ihnen bisher zugesprochenen Formel  $\text{SnO}_3\text{X}'_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , vielmehr die Formel  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}'_2$  zukommt, auf Grund vielfacher Tatsachen, mit denen wir uns im betreffenden experimentellen Teil ausführlich beschäftigen werden.

### Experimenteller Teil.

#### 1. Vergleich zwischen den Platin- und Stannichlorwasserstoffsäuren.

Die Analogie, welche zwischen Platin-  $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und Zinnchlorwasserstoffsäure  $\text{SnCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in bezug auf ihre Zusammensetzung besteht, ist, wie gesagt, vollkommen. Die erstere wurde 1867 von WEBER,<sup>1</sup> die andere kürzlich 1886 von ENGEL<sup>2</sup> beschrieben. Mit dieser scheinbaren Identität steht jedoch, und zwar weit entschiedener als sich a priori annehmen liefs, der verschiedene Grad der Beständigkeit dieser beiden Säuren in Widerspruch. Zahlreiche Untersuchungen sind unternommen worden, um die Bedingungen festzustellen, unter denen die Chlorplatinsäure  $\text{PtCl}_6\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  teilweise oder ganz die beiden Salzsäuremolekeln verliert, indem sie schliesslich in Platinchlorid  $\text{PtCl}_4$  übergeht. Es ist in der Tat bekannt,<sup>3</sup> dafs, wenn man die Platinchlorwasserstoffsäure im Vakuum bei 100° in Gegenwart von Kali hält, dieselbe eine Salzsäuremolekel verliert, an deren Stelle 1 Molekel Wasser tritt, so dafs die Pentachlorplatinsäure:



entsteht, d. h. die bibasische Säure  $[\text{PtCl}_5(\text{OH})]\text{H}_2$ , die die Chlorplatinsäure repräsentiert, wobei 1 Chloratom durch 1 Oxydril ersetzt wird. Erst wenn die letztere bei 170° im Vakuum und bei Gegen-

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* **131**, 441.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* **103**, 213.

<sup>3</sup> PIGEON, *Ann. chim. phys.* [7] **2** (1894), 443. — MIOLATI und BELLUCCI, *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 209.



wart von Kali erhitzt wird, verliert die Platinchlorwasserstoffsäure 2 Salzsäuremolekeln, um sie in Platinchlorid  $\text{PtCl}_4$  zu verwandeln.<sup>1</sup>

Jedoch in betreff der Beständigkeit der Chlorzinnsäure, nach der gröfseren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher sie die Salzsäure verliert, um sich in Zinnchlorid zu reduzieren, ist keine experimentelle Tatsache bekannt. Wir haben die Chlorzinnsäure nach SEUBERTS<sup>2</sup> Methode, die eine vorzügliche Ausbeute liefert, dargestellt. Ihren Schmelzpunkt haben wir auf  $119.5^\circ$  festgestellt (nach ENGEL findet er um  $20^\circ$ , nach SEUBERT um  $19.2^\circ$  statt).

Die Chlorzinnsäure bleibt unverändert, wenn sie in geschlossenen Gefäfsen aufbewahrt wird, während sie an der Luft auch bei gewöhnlicher Temperatur, wie SEUBERT schon bemerkt hat (l. c.), langsam Salzsäure verliert, so dafs sie sich folglich a priori von dem Verhalten der Chlorplatinsäure entfernt. Es schien uns jedoch von gewissem Interesse, zu untersuchen, ob dieser Verlust der Salzsäure sich auch für die Chlorzinnsäure, wie für die Chlorplatinsäure, unter besonderen Umständen auf ein einziges Molekel beschränkte, oder ob alle beide Molekeln geradezu verloren würden und schliesslich Zinnchlorid entstände.

Zu diesem Zweck wurde eine Quantität Chlorzinnsäure in Gegenwart von Ätzkali bei gewöhnlicher Temperatur beständig mehrere Tage lang im Vakuum gehalten. Die Chlorzinnsäure verwandelte sich von Anfang an in eine dichte ölige Flüssigkeit und nach 12 Tagen wurde das Verhältnis zwischen Zinn und Chlor beständig, und erwies sich als  $\frac{1 \text{ Sn}}{4 \text{ Cl}}$ , d. h. die Verbindung war zu Stannichlorid reduziert. Dieses haben wir dann mehrere Tage in einem mit Glasstöpsel versehenen Gefäfs stehen lassen, und es erstarrt in einer Masse kleiner, glänzender Kristalle, die bei der Analyse folgende Resultate ergaben:

0.3712 g Substanz  $\rightarrow$  0.1585 g  $\text{SnO}_2$   $\rightarrow$  0.6115 g AgCl.

	Gefunden:	Berechnet für $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ :
Sn	33.59	33.82
Cl	40.52	40.47

d. h. die Stannichlorwasserstoffsäure  $\text{SnCl}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wandelt sich bei Zimmertemperatur im Vakuum bei Gegenwart von Kali in das

<sup>1</sup> PIGEON (l. c.).

<sup>2</sup> *Berichte* 20 (1887), 793.

Hydrat  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  um, welches eines von den bekannten Stannichloridhydraten ist. Dieses verwandelt sich hier nach unseren Versuchen, wenn es auch nur der Luft ausgesetzt wird, innerhalb etwa dreier Monate, in eine dünne Schicht.

Folglich zeigt die Chlorzinnsäure keine Tendenz, eine beständige Verbindung, der  $\text{PtCl}_5(\text{OH})\text{H}_2$  analog zu bilden.

Diese weit geringere Stabilität der Stannichlorwasserstoffsäure jener der Chlorplatinsäure gegenüber, findet übrigens eine durchgehende Bestätigung im allgemeinen Verhalten dieser beiden Säuren und ihrer entsprechenden Salze. Es scheint uns zweckmäßig, hierbei ein wenig zu verweilen.

In der Tat ist es uns nicht gelungen, die Chlorzinnsäure vermittels Alkali bei Anwendung des Phenolphthalein als Indikator zu titrieren, während dagegen, wie bekannt, die Platinchlorwasserstoffsäure, unter diesen Bedingungen, das Verhalten einer bibasischen Säure zeigt.

Wiederholte Versuche, mit Anwendung sei es sehr konzentrierter wässriger oder alkoholisch-wässriger Lösungen, haben uns gezeigt, daß es nie gelingt, den Zusatz von Alkali 2 Äquivalenten entsprechend zu unterbrechen, und daß Phenolphthalein die rote Farbe seines Salzes erst bei Hinzufügung von 6 Natriumhydrat-äquivalenten kundgibt, was beweist, daß es in diesem Fall einer völligen molekularen und hydrolytischen Spaltung unterworfen ist. In der Tat beginnt fast sofort, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, aus den sehr verdünnten wässrigen Lösungen von Chlorzinnsäure sich eine beträchtliche Fällung von Stannisäure zu bilden.

Obwohl das in unserem Fall angewandte Phenolphthalein eine sehr schwache Säure ist, haben wir prüfen wollen, ob es gelingen würde, die Stannichlorwasserstoffsäure, ihrer Bibasizität entsprechend zu titrieren, indem wir vom Gebrauch der gewöhnlichen Indikatoren abgesehen, und die KOHLRAUSCHmethode benutzt haben, mit welcher sich der elektrische Widerstand als Indikator verwenden läßt. Wenn auch der Parallelismus, der sich bisher immer zwischen den Titrierungen von Säuren, die einerseits mit den Indikatoren, andererseits mit Hilfe der elektrischen Leitfähigkeit ausgeführt waren, herausgestellt hat, a priori vermuten liefs, daß das Unternehmen ein vergebliches sein würde.

Zu unserem Zweck haben wir eine beträchtlich konzentrierte Lösung der Chlorzinnsäure angewandt, die auf jeden Kubikzentimeter (der Titer wurde durch Abwägung von Zinn festgestellt)



0.1405 g Säure enthielt, d. h. wenig mehr verdünnt war als eine normale Lösung, welche auf jeden Kubikzentimeter 0.1666 g Säure enthalten mußte. Unten haben wir die bei diesen Bestimmungen gewonnenen Resultate zusammengestellt. Die erste Reihe gibt die Anzahl der jedesmal zu einem Kubikzentimeter Säurelösung hinzugefügten ccm NaOH n/10 (dann auf 25 ccm durch Wasser verdünnt); die mittlere Kolumne enthält die Werte der spezifischen Leitfähigkeiten (Temperatur des Thermostats = 25° C.); in der dritten endlich befinden sich die in Molekülquantitäten ausgedrückten ccm NaOH, die, der konstanten Menge der angewandten Chlorzinn-säure (0.1405 g) entsprechend, jedesmal hinzugefügt wurden:

ccm NaOH n/10	Spez. Leitfähigkeit	Mol. NaOH für 1 Mol. $\text{SnCl}_4\text{H}_2$
0	34.22	0.000
1	32.83	0.237
2	31.61	0.474
3	30.32	0.711
4	28.92	0.948
5	27.50	1.185
6	26.31	1.422
7	24.91	1.659
8	23.92	1.896
9	22.43	2.113

Es war nicht möglich, über den Zusatz von 9 ccm Alkali hinauszugehen, denn die Lösung begann schon eine ansehnliche Hydrolyse zu zeigen, so sehr wir uns auch bemühten, die Titrierungen so schnell als möglich auszuführen.

Wir heben vor allen Dingen hervor, daß 1 ccm angewandeter Chlorzinnsäure zur Neutralisation 8.43 ccm (= 2 Mol.) Lösung n/10 von NaOH hätte erfordern sollen. Die Linie, unter der man sich die Variationen der Leitfähigkeit in bezug auf das zugesetzte Alkali vorstellen kann, würde an diesem Punkt keine Verschiedenheit der Richtung zeigen, denn das Alkali schreitet mit der Neutralisation anderer Chloräquivalente fort, was beweist, daß die Chlorzinnsäure sich auch bei der verhältnismäßig starken Konzentration, in der sie angewandt wurde, molekulär und hydrolytisch spaltet (wie aus den außerordentlich hohen Werten der spezifischen Leitfähigkeiten hervorgeht), so daß ihre Titrierung unmöglich wird.

Die Chlorplatinsäure dagegen zeigt in wässriger Lösung das Verhalten einer starken bibasischen Säure, wie aus dem, soviel wir



wissen, noch nicht untersuchten Prozefs ihrer Neutralisation hervor-  
geht, die wir ebenfalls mit der Methode von KOHLRAUSCH ausgeführt  
haben. Zu 5 ccm einer 0.01501 g Platinchlorwasserstoffsäure auf  
jeden Kubikzentimeter enthaltenden Lösung wurden jedesmal  
steigernde Mengen von NaOH n/40 hinzugefügt und dann auf  
25 ccm durch Wasser verdünnt. Die so gewonnene Werte sind  
folgende:

ccm NaOH n/10	Spez. Leitfähigkeit	Mol. NaOH für 1 Mol. $\text{PtCl}_6\text{H}_2$
0	3.92	0.000
1	3.69	0.135
2	3.50	0.270
4	3.07	0.540
6	2.71	0.810
7	2.49	0.945
8	2.26	1.080
10	1.85	1.350
12	1.42	1.620
13	1.28	1.755
14	1.18	1.890
15	1.16	2.025
16	1.26	2.160
18	1.45	2.430
20	1.66	2.700

Die verwendeten 5 ccm der Platinlösung erforderten zur Neutrali-  
sation 14.73 ccm von NaOH n/40 (= 2 Mol.). In der Tat hört an  
diesem Punkt, an welchem die Bildung des neutralen Salzes statt-  
findet, die Leitfähigkeit auf, sich zu vermindern, und die Linie,  
unter der man sich den Gang der Leitfähigkeit vorstellen kann,  
würde dort einen Knick zeigen. Hieraus läßt sich nicht nur, wie  
bekannt, der Schluß ziehen, daß die Chlorplatinsäure in wässriger  
Lösung als starke bibasische Säure existiert, sondern daß ihre zwei  
Wasserstoffatome beide gleicherweise dissoziiert sind (also ein  
ähnlicher Fall, wie er bei der Schwefelsäure<sup>1</sup> und der Selensäure<sup>2</sup>  
gefunden ist), indem ihrem komplexen Typus einer der höchsten  
Stabilitätsgrade zukommt.

Dieser so bedeutende Kontrast im Stabilitätsgrade der Stanni-  
und Platinchlorwasserstoffsäuren wird außerdem noch besonders  
durch das Verhalten der entsprechenden Salze bestätigt. Während

<sup>1</sup> WHITNEY, *Zeitschr. phys. Chem.* **20**, 45.

<sup>2</sup> MIOLATTI u. MASCETTI, *Gazz. chim. Ital.* **31**, 111.

nämlich das Kaliumchlorplatinat,  $\text{PtCl}_6\text{K}_2$ , lange Zeit in wässriger Lösung gekocht werden kann, ohne sich im geringsten zu verändern, findet im Gegenteil auch bei gewöhnlicher Temperatur, namentlich in verdünnten Lösungen, eine sofortige Hydrolyse des Kaliumchlorostannats statt; in den Lösungen des letzteren tritt bald eine starke saure Reaktion ein, und nach einiger Zeit erhält man einen reichlichen Niederschlag von Stannisäure. Mit dieser molekulären und hydrolytischen Dissoziation des Kaliumchlorostannats steht die Tatsache im Einklang, daß es uns nicht möglich gewesen ist, aus den wässrigen, sogar sehr konzentrierten Lösungen dieses Salzes mit doppelter Umsetzung durch metallische Lösungen unlösliche Chlorstannate zu gewinnen. Andererseits ist dies, wie bekannt, möglich, wenn man von dem Kaliumchlorplatinat ausgeht. Dieses kommt in selbst sehr verdünnten wässrigen Lösungen normal dissoziiert vor, wie es die von WALDEN<sup>1</sup> für dieses Salz gefundenen Werte der äquivalenten Leitfähigkeit ( $\Lambda = 21.3$ ) be- weisen.

Will man aus dem oben Erörterten einen Schluß ziehen, so muß man annehmen, daß sowohl die Chlorzinnsäure gegenüber der Chlorplatinsäure, als auch die Chlorostannate gegenüber den Chloroplatinaten (in starkem Gegensatz zu der völligen Analogie, die sie scheinbar in ihrer Konstitution aufweisen) sich vom chemischen Gesichtspunkt aus in ihrem allgemeinen Verhalten mit so ausgesprochen verschiedenen Stabilitätseigenschaften darstellen, daß man das Anion  $[\text{SnCl}_6]''$  als sehr schwach ansehen muß und fast versucht wird, die Chlorstannverbindungen mehr dem Typus der molekularen  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{ClX}$  als dem der komplexen Verbindungen zuzuschreiben. Gerade in dieser so entschiedenen Annäherung an den Typus der Doppelsalze liegt die Ursache, daß, wie wir gesehen haben, bei der Chlorzinnsäure der Ersatz der Chloratome durch Oxydrile nicht möglich ist; eine Substitution, welche im Fall des Platins dagegen jene so vollständige, von uns zu Anfang auseinander gesetzte Reihe von Säuren bildet.

## 2. Über die Konstitution der Stannate.

Wir lassen jetzt den die Konstitution der Stannate betreffenden Teil folgen.

Vor allem ziehen wir die Natrium- und Kaliumstannate in Betracht, denen man heutzutage allgemein die Formel  $\text{SnO}_3\text{X}'_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

<sup>1</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 2, 78.



zuschreibt, und über welche zahlreiche Abhandlungen existieren, die sich vorzugsweise mit den Darstellungsmethoden beschäftigen, da, wie bekannt, das Natriumstannat (Präpariersalz) in der Färberei in ausgedehntem Maße Anwendung findet. Es genügt, in dieser Beziehung die Arbeiten von MOBERG,<sup>1</sup> FRÉMY,<sup>2</sup> MARIGNAC,<sup>3</sup> ORDWAY<sup>4</sup> und DITTE<sup>5</sup> anzuführen. Alle diese Chemiker stimmen in dem Punkt überein, daß sie den beiden Stannaten die Formel  $\text{SnO}_3\text{X}'_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zuerteilen, ausgenommen FRÉMY (l. c.), der ihnen die Formel  $\text{SnO}_3\text{X}'_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  anweist, indem er jedoch in den von ihm ausgeführten Analysen den Prozentsatz des Wassers nur durch Differenz bestimmt.

Die Darstellungsweisen der beiden alkalischen Stannate sind, abgesehen von den industriellen, mannigfach. Man gewinnt sie, indem man einen Überschufs von alkalischem Hydrat auf eine Lösung von Stannichlorid (FRÉMY) wirken läßt, oder indem man Stannohydrat in konzentrierter und kochender Lösung von Kaliumhydrat anwendet, oder indem man die Metazinnsäure mit einem Überschufs von alkalischem Hydrat schmilzt (FRÉMY, MARIGNAC).

Diese letzte, nach den Angaben FRÉMYS von MARIGNAC vervollkommnete und ohne Zweifel zweckmäfsigste, und den übrigen der gröfseren Ausbeute wegen vorzuziehende Methode haben wir für die Darstellung der beiden alkalischen Salze befolgt.

Um die Natrium- und Kaliumstannate zu reinigen, wurden sie, nachdem sie an der Pumpe gut ausgesaugt waren, schnell und mehrmals mit wenigem kaltem Wasser umgeschüttelt, und dann mit Äthylalkohol (worin sie unlöslich sind) gewaschen, bis zum völligen Verschwinden der alkalischen Reaktion. Die beiden so erhaltenen und gereinigten Stannate wurden zuerst auf Chlorcalcium, darauf bei  $100^\circ$  getrocknet, wo sie, lange gehalten, keinen Gewichtsverlust erleiden. Die Analysen, die wir unten anführen, wurden von uns mit den bei  $100^\circ$  getrockneten Salzen ausgeführt, und bestätigen für diese Salze die Formel  $\text{SnO}_3\text{X}'_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . — Um sie zu analysieren, haben wir diese Stannate in Gegenwart von Schwefelsäure geglüht. Auf diese Weise erhielten wir einen Rückstand von Zinnoxid und alkalischem Sulfat, die mit warmem Wasser getrennt

<sup>1</sup> *Berzelius Jahresberichte* 22, 142.

<sup>2</sup> *Ann. chim. phys.* [3] 12, 460; 23, 385.

<sup>3</sup> *Ann. min.* [5] 15, 278; *Oeuvres complètes* I, p. 591.

<sup>4</sup> *Jahresberichte* 1865, 240.

<sup>5</sup> *Ann. chim. phys.* [5] 27, 145.



wurden, indem wir das ausgeschiedene Sulfat und das ungelöst gebliebene Bioxyd wogen.

Was die Bestimmung des Wassers betrifft, so werden wir auf diesen Punkt weiter unten näher eingehen.

Natriumsalz,  $\text{SnO}_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

I.	0.4128 g Substanz	→	0.2318 g $\text{SnO}_2$	→	0.1618 g $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .
II.	0.4731 g „	→	0.2648 g $\text{SnO}_2$	→	0.1845 g $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .
III.	0.9439 g „	→	0.1896 g $\text{H}_2\text{O}$ .		
IV.	1.2337 g „	→	0.2542 g $\text{H}_2\text{O}$ .		

	Gefunden:				Gefunden von	Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	MARIGNAC:	$\text{SnO}_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :
Sn	44.18	44.03	—	—	43.93	44.44
Na	17.60	17.51	—	—	17.04	17.29
$\text{HO}_2$	—	—	20.09	20.06	20.51	20.27

Kaliumsalz,  $\text{SnO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

I.	0.4746 g Substanz	→	0.2366 g $\text{SnO}_2$	→	0.2774 g $\text{SO}_4\text{K}_2$ .
II.	0.4428 g „	→	0.2210 g $\text{SnO}_2$	→	0.2590 g $\text{SO}_4\text{K}_2$ .

	Gefunden:		Gefunden von	Berechnet für
	I.	II.	MARIGNAC:	$\text{SnO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :
Sn	39.22	39.27	39.98	39.65
K	26.24	26.26	26.27	26.20
$\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	18.09

Es scheint uns nun, wie gesagt, zweckmäfsig, bei der durch die Hitze auf diese beiden alkalischen Stannate ausgeübten Wirkung zu verweilen, denn gerade aus dieser Wirkung entnehmen wir einen ersten Beweisgrund dafür, dafs die 3 Molekeln Wasser der Stannate nicht als Kristallwasser angesehen werden können.

I. Bei der Temperatur von  $100^\circ$  verlieren die Natrium- und Kaliumstannate, obwohl sie 3 Molekeln Wasser enthalten, nichts von ihrem Gewicht; auch tritt weder in ihrem kristallinen Aussehen noch in ihrer Löslichkeit in Wasser irgend welche Veränderung ein.

Das Natriumstannat  $\text{SnO}_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  beginnt erst bei  $140^\circ$  Wasser zu verlieren ( $0.94\%$ ). Es bedarf einer starken Erhitzung, um ein konstantes Gewicht zu erlangen, und in diesem Fall verliert

das Salz, wie aus den obigen Analysen ersichtlich, seine 3 Molekeln Wasser quantitativ. Das so geglühte Stannat nimmt das Aussehen eines weissen, undurchsichtigen Pulvers an, welches kein Natriumhydrat (der Alkohol nimmt keine alkalische Reaktion an), noch merkliche Spuren Karbonat enthält. Behandelt man diesen Rückstand ( $\text{SnO}_3\text{Na}_2$ ) mit Wasser bei Zimmertemperatur, so bemerkt man nicht die geringste Temperaturerhöhung. Aber, verschieden vom Natriumsalzhydrate, zeigt das geglühte Salz keine Neigung, sich in Wasser zu lösen, und soviel man es auch schütteln mag, fällt es wieder schnell als schweres Pulver auf den Boden des Gefässes. Bei Erhöhung der Temperatur ruft das Wasser sofort eine Hydrolyse hervor, und der Rückstand verwandelt sich in Zinnsäure, eine Hydrolyse, die sich übrigens auch bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht.

Sobald das Natriumstannat  $\text{SnO}_3\text{Na}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  durch Erhitzung 3 Molekeln Wasser verloren hat, wandelt es sich also in ein Stannat  $\text{SnO}_3\text{Na}_2$  um, welches sich nicht nur nicht unverändert in Wasser löst und folglich um so weniger eine Tendenz zeigt, die 3 Molekeln Wasser wieder aufzunehmen, um zu dem ursprünglichen Salz zurückzukehren, sondern es wird schnell durch das Wasser selbst zersetzt; hierdurch unterscheidet es sich wesentlich von dem Hydratsalz, das sich beträchtlich in Wasser löst, wo es bei gewöhnlicher Temperatur einer Hydrolyse von viel geringerem Grade unterworfen wird.

Jedoch ist die Wirkung der Hitze auf das Kaliumstannat  $\text{SnO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  noch bedeutender.

Schon FRÉMY hatte in seiner ersten Abhandlung über die Stannate, ohne das Wasser in den Natrium- und Kaliumsalzen direkt abzuwiegen, bemerkt, daß das Kaliumstannat, wenn es der rotglühenden Temperatur ausgesetzt wird, sich nur zum Teil entwässert (er gelangte zu einem Verlust von 17%) und daß, wenn es längere Zeit geglüht ist, ein Teil des Kali frei wird. Trotzalledem nahm FRÉMY an, daß das Kaliumstannat in den anhydrischen Zustand übergehen könnte, und daß es sich nur darum handelte, zu diesem Zweck bis zu sehr hohen Temperaturen anzusteigen.

MARIGNAC (l. c.) behauptet, daß das Kaliumstannat „durch Glühen das Wasser, ohne zu schmelzen, verliert, daß aber der Gewichtsverlust nicht alles entfernte Wasser repräsentiert, weil immer eine Absorption von Kohlendioxyd stattfindet; ja der Rückstand bringt immer eine Gasentwicklung durch die Säuren hervor



und löst sich wieder nur sehr unvollständig auf.“ Unseren Analysen der Natrium- und Kaliumstannate haben wir die von MARIGNAC gefundenen Prozentsätze beigelegt, aus denen in der Tat hervorgeht, daß er, während es ihm wie uns gelungen ist das Wasser des Natriumsalzes zu wägen, den auf das Kaliumsalz bezüglichen Prozentsatz Wasser gar nicht angibt, was auch uns nicht möglich war.

DITTE (l. c.) endlich nimmt an, daß das Kaliumstannat durch die Hitze zuerst 2 Molekeln Wasser verliert, und dann, bei zunehmender Erhitzung, vollkommen entwässert wird. Denselben Autor nach hat das erwähnte Salz außerdem die Tendenz, die atmosphärische Feuchtigkeit sehr gierig wieder aufzunehmen, und, mit einer geringen Menge Wasser vermischt, verbindet es sich mit demselben sofort unter Wärmeentwicklung. Auch in seinen „Leçons sur les métaux“ (II, 319) bestätigt DITTE, daß das Kaliumstannat durch die Hitze in einen anhydrischen Zustand übergehen kann, und daß es dann das Wasser sehr gierig wieder absorbiert.

FRÉMY, MARIGNAC und DITTE stimmen also darin überein, daß dem Salz  $\text{SnO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  durch starkes Glühen sein Wasser entzogen werden kann. Die Behauptungen dieser Chemiker stehen jedoch in entschiedenem Widerspruch mit den Resultaten unserer Versuche, die sich im wesentlichen folgendermaßen zusammenfassen lassen.

Das Kaliumstannat  $\text{SnO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  fängt erst bei  $130^\circ$  an, Wasser zu verlieren (1.4%; bei  $150^\circ$  1.97%). — Lange Zeit hindurch geglüht, in einer von Kohlendioxyd freien Atmosphäre, erlitt es den maximalen Verlust = 14.50%, also weit entfernt von 18.09%, wie man für 3 Molekeln Wasser berechnet.

Nach dem Glühen verliert es, wie das Natriumsalz, sein glänzendes Aussehen vollständig und verwandelt sich in ein weißes, undurchsichtiges, schweres Pulver.

Erhitzt man es auch nur bis auf  $130$ — $140^\circ$  (die niedrigste Temperatur, bei der es Wasser zu verlieren beginnt), so offenbart sich bei ihm schon eine sehr ausgesprochene Neigung, sich in Zinnsäure und Kali (Hydrat und Karbonat) zu zersetzen, d. h. Spuren von Wasser können durch die Hitze aus der Molekel des Kaliumstannats nicht entfernt werden, ohne daß die letztere zerstört wird.

Wird es stark, aber nur kurze Zeit (10 Minuten) geglüht, so hinterläßt es einen Rückstand, der eine bedeutende Menge Kaliumhydrat und -karbonat enthält. Wenn man diesen Rückstand mit wenigem Wasser behandelt, so stellt sich allerdings, wie DITTE bemerkt, eine ansehnliche Temperaturerhöhung heraus, während das



teilweise oder gänzlich aus dem Stannat ausgeschiedene Zinnoxid als pulveriger Körper ungelöst bleibt. Jedoch diese durch das Wasser auf den Rückstand hervorgebrachte Temperaturerhöhung schreibt DITTE irrtümlich dem anhydrischen Stannat zu, das seiner Ansicht nach begierig sich wieder mit dem Wasser verbindet. In Wahrheit hängt dieselbe dagegen lediglich von dem aus der Zerstörung des Stannats hervorgegangenen Kaliumhydrat ab. Ja, wenn man diesen Rückstand zuerst durch absoluten Alkohol (der in diesem Fall keine Spuren von Zinn, sondern allein Kaliumhydrat löst) auszieht und ihn dann wieder trocknet, so tritt nachher durch das Wasser gar keine Temperaturerhöhung ein.

Wenn man dann das Stannat stark und mehrere Stunden hindurch glüht, so enthält der Rückstand nur sehr grofse Mengen von Karbonaten (der Alkohol nimmt keine alkalische Reaktion mehr an). Behandelt man nun diesen Rückstand mit wenigem Wasser, so läfst sich keine Steigerung der Temperatur bemerken, worin eine Bestätigung der Tatsache liegt, dafs dieselbe ausschliesslich dem Kaliumhydrat zuzuschreiben ist; dieses hat sich im letzten Fall infolge des längeren Glühens an der Luft in Karbonat verwandelt. Das Wasser zieht aus diesem letzten Rückstand keine Spuren von Zinn aus, was beweist, dafs die Spaltung des Stannats, infolge des andauernden Glühens, eine völlige ist.

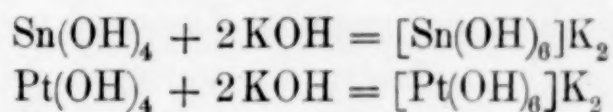
Hervorzuheben ist, dafs einer von uns gefunden hat, dafs auch das Kaliumplatinat  $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{K}_2$ , bei einer Erhitzung über  $100^\circ$  hinaus, um Wasser ausscheiden zu können, sich sogleich zu zersetzen beginnt, indem Kali frei wird, ganz analog dem, was beim Kaliumstannat stattfindet.

Die Gesamtheit aller dieser soeben auseinandergesetzten experimentellen Tatsachen in bezug auf die Natrium- und Kaliumstannate spricht sehr zugunsten einer Rolle der 3 Molekeln Wasser in der Konstitution der beiden Stannate, die bedeutend beträchtlicher ist als diejenige, welche dem Kristallwasser zukommen kann.

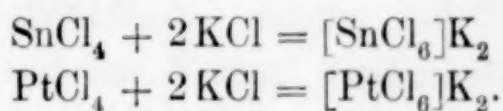
II. Es ist bekannt, dafs die alkalischen Hexa-oxyplatinate, und unter diesen ziehen wir das Kaliumsalz  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  in Betracht, auf die Weise gewonnen werden können, dafs man die Chlorplatinssäure  $\text{PtCl}_6\text{H}_2$  mit einem beträchtlichen Überschufs von Kaliumhydrat kocht. Dem entsprechend mufste man, indem man von der Chlorzinssäure  $\text{SnCl}_6\text{H}_2$  ausgeht, und mit einem Überschufs von Kaliumhydrat auf dieselbe einwirkt, zu dem Stannat  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  gelangen. Aber mit Lösungen von Chlorstannisäure zu arbeiten, bedeutet,

wegen der molekularen Spaltung, in welcher sich diese darin befindet, dasselbe, wie auf Lösungen von Stannichlorid zu wirken. FRÉMY (l. c.) hat in der Tat das Kaliumstannat durch Einwirkung eines Überschusses von Kaliumhydrat auf Stannichloridlösungen erhalten. Auch wir haben diese Darstellungsmethode befolgt und sind wirklich dazu gelangt, das Kaliumstannat  $\text{SnO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , wenn auch mit sehr schlechter Ausbeute, zu gewinnen, und zwar dasselbe, welches man durch Schmelzen der Metazinnsäure mit Kaliumhydrat erhält.

Es läßt sich also das Kaliumstannat  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  aus den Stannichloridlösungen gewinnen, wie man das Kaliumplatinat  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  auch aus den Lösungen von Platinchlorid erhalten kann. Durch eine günstige Wirkung des Kaliumhydrats auf die Platin- und Stannichloride werden zuerst die Stanni- und Platinhydrate niedergeschlagen, die sich darauf im Überschufs von Alkali lösen, indem sie sich mit 2 Molekeln Alkalihydrat verbinden, um die betreffenden komplexen Stannate und Platinate zu bilden:

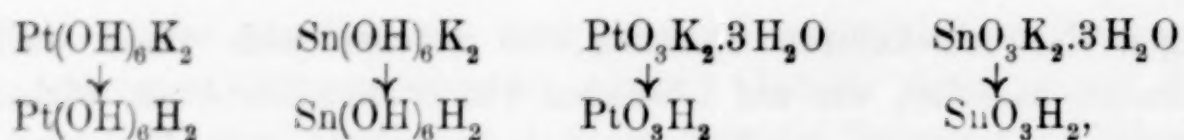


ganz analog der Art und Weise, wie die entsprechenden Stanni- und Platinchloride zu 2 Molekeln Kaliumchlorid addiert werden, um die bezüglichen Chlorstannate und Chlorplatinate zu geben:



III. In ähnlicher Weise, wie aus dem Kaliumplatinat  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  durch Einwirkung einer stärkeren Säure die entsprechende Säure  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$  gewinnen kann, mußte sich aus der Lösung des Kaliumstannats  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  die Hexa-oxystannisäure  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{H}_2$  erhalten lassen. Mit den Formeln des Kaliumplatinats und -stannats  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  und  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  sind die beiden Formeln  $\text{PtO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  gleichbedeutend. Wenn, wie wir annehmen müssen, die 3 Molekeln Wasser des Platinats und des Stannats, statt kristallinisch zu sein, einen integrierenden Bestandteil der Konstitution des Salzes ausmachen, so müssen wir im einen wie im anderen Fall zwei ganz verschiedene Produkte haben, sobald wir vermittels einer energischeren Säure den Niederschlag der betreffenden Platin- und Zinnsäure aus diesen Salzen hervorrufen, und zwar:





d. h. im ersten Fall ein mit 4 Molekeln Wasser verbundenes Bioxyd, im anderen ein mit einer einzigen Molekel Wasser verbundenes Bioxyd.

Da einer von uns<sup>1</sup> nachgewiesen hat, daß man aus dem Kaliumplatinat durch eine Säure stets die Säure  $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$  erhält, so war dieser Beweis auch für das Kaliumstannat zu liefern.

Zu diesem Zwecke haben wir aus der Lösung des Kaliumstannats vermittle einer beschränkten Menge verdünnter Salzsäure, und durch Erkaltung mit Eis die Zinnsäure niedergeschlagen. Der gelatinöse Niederschlag wurde wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, auf dem Filter gesammelt und auf Papier an der Luft getrocknet. Nachdem die Austrocknung sechs Tage gewährt hatte, war der Prozentsatz Wasser konstant geworden, und erhielt sich so auch nach einem Monat. Wir setzen die Ergebnisse der Analyse dieser Zinnsäure hierher; das geglühte Zinnoxid wurde zur Kontrolle wieder gewogen, auch nachdem die geringen im Präzipitat trotz vieler Waschungen zurückgebliebenen Verunreinigungen beseitigt waren.

I.	0.3154 g Substanz	→	0.2524 g $\text{SnO}_2$
II.	0.4431 g „	→	0.0818 g $\text{H}_2\text{O}$
III.	0.5632 g „	→	0.1052 g $\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :
Sn	62.96	—	—	63.54
$\text{H}_2\text{O}$	—	18.46	18.67	19.36

Die analysierte Zinnsäure entspricht also der Formel  $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ . Schon FRÉMY hatte die Stannisäure aus dem Kaliumstannat niedergeschlagen und ein Hydrat erhalten, das, im Vakuum getrocknet, die Zusammensetzung  $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  besaß. In der Tat, wenn das unter den gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur und des Drucks beständige Hydrat  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  unter Einwirkung des Vakuums in pulverisierten Zustand versetzt wird, so wird es zu  $\text{SnO}_3\text{H}_2$  reduziert. Für unsere Beweisführung ist es ebenso vorteilhaft, aus dem Stannat  $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{K}_2$  das Hydrat  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  zu ge-

<sup>1</sup> BELLUCCI l. c.



winnen, von dem man nicht annehmen kann, daß es von dem Typus  $\text{SnO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  abgeleitet ist, denn dieser hätte das Hydrat  $\text{SnO}_3\text{H}_2$  ergeben müssen.

Es stellt sich also auch im Fall der hydroxylierten Typen ein geringerer Stabilitätsgrad der Stanniformen im Vergleich zu den Platinformen heraus. So wissen wir, daß die Chlorplatinsäure  $\text{PtCl}_6\text{H}_2$  bis auf  $100^\circ$  im Vakuum und in Gegenwart von Kali erhitzt werden muß, um in Platinchlorid  $\text{PtCl}_4$  überzugehen, während die Chlorzinnsäure  $\text{SnCl}_6\text{H}_2$  unter den gewöhnlichen Bedingungen von Temperatur und Druck zu Stannichlorid reduziert wird. Dieser Tatsache analog muß man annehmen, daß, während die von den Platinaten abstammende Hexa-oxyplatinsäure  $\text{Pt}(\text{OH})_6\text{H}_2$  beständig ist, und nur, wenn eine zeitlang bei  $100^\circ$  erhitzt, zu Platinhydrat  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  reduziert wird, die Hexa-oxystannisäure  $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{H}_2$  die von den Stannaten abstammen sollte, unbeständig ist, und, wenn auch nur der Luft ausgesetzt, in Stannihydrat  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  übergeht.

In Übereinstimmung hiermit werden wir weiter sehen, daß sich aus dem Studium der elektrischen Leitfähigkeit der verdünnten wässerigen Lösungen gleichfalls die geringere Stabilität der Stannate, den Platinaten gegenüber ergibt, und zwar im Einklang mit der konstanten Differentiation der Beständigkeit, die zwischen allen diesen gleichen Typen der Stanni- und Platinverbindungen herrscht.

IV. Eine andere höchst bemerkenswerte Tatsache, die zugunsten der neuen Auffassung, welche den Stannaten nach der Formel  $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{X}'_2$  statt der Formel  $\text{SnO}_3\text{X}'_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zukommt, wird uns durch die Konstitution einiger unlöslicher Stannate geliefert, welche durch Vermischung einer Lösung von alkalischem Stannat mit derjenigen einiger Metallsalze entstehen. Bei der doppelten Umsetzung, die bei der Bildung der unlöslichen Salze stattfindet, muß man, wenn dem Kaliumstannat wirklich die Formel  $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{K}_2$  angehört, unzweifelhaft unlösliche Stannate vom Typus  $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{X}''$  gewinnen, während, wenn dem Stannat die Formel  $\text{SnO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zukommt, man unlösliche Stannate vom Typus  $\text{SnO}_3\text{X}''$  erhalten muß.

Wie wir unten sehen werden, gehören die von uns analysierten Salze alle dem Typus  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}''$  an, wodurch vollkommen bestätigt wird, daß die diesen Stannaten zukommende Konstitution wirklich die durch die hydroxylierte Formel ausgedrückte ist.

Im Gegensatz zu den Natrium- und Kaliumstannaten, mit denen sich, wie wir gesehen, mehrere Chemiker beschäftigt haben, sind

DITTE<sup>1</sup> und MOBERG (l. c.) die einzigen, welche andere metallische Stannate (immer vom Typus  $\alpha$ ) untersucht haben; wir werden den Arbeiten derselben an geeigneter Stelle Rechnung tragen.

Wir haben vor allen Dingen versucht, das Silberstannat darzustellen, indem wir eine Lösung von völlig reinem Kaliumstannat vermittle einer Lösung von Silbernitrat niedergeschlagen haben. Es bildet sich in diesem Fall ein amorphes, flockiges Präzipitat, das anfangs eine gelbliche Färbung hat, dann schnell ins Braune übergeht, und, in trockenem Zustand, ein dunkelkastanienfarbiges Kolorit annimmt. Obwohl die zahlreichen Analysen dieses Salzes, das auf Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet wurde, sich den für die Formel  $\text{Sn}(\text{OH})_6\text{Ag}_2$  berechneten Werten sehr annähern, so mangelt ihnen doch die wünschenswerte Übereinstimmung, vielleicht wegen der Veränderungen, denen das Salz unterworfen ist.

Eine bedeutende Beständigkeit besitzt dagegen das Bleisalz.

#### Bleisalz $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{Pb}$ .

Das Bleisalz ist ein weißer, amorpher Niederschlag, den man erhält, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur einer Lösung von Kaliumstannat eine Lösung von Bleinitrat zusetzt. Mit Wasser bei Zimmertemperatur gewaschen und auf Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht getrocknet, hat es das Aussehen eines weißen, amorphen Pulvers, das in verdünnter Salpetersäure (Stannitypus  $\alpha$ ) löslich, in Wasser aber durchaus unlöslich ist. Wenn man das Salz bei  $100^\circ$  stehen läßt, so verliert es nur 0.95 % Wasser (berechnet für  $3\text{H}_2\text{O} = 12.65\%$ ) und nur durch Glühen verliert es alles Wasser.

I.	0.3102 g Substanz	→	0.2190 g $\text{PbSO}_4$	→	0.1079 g $\text{SnO}_2$
II.	0.4541 g „	→	0.3208 g $\text{PbSO}_4$	→	0.1568 g $\text{SnO}_2$
III.	0.6581 g „	→	0.0771 g $\text{H}_2\text{O}$		
IV.	0.7026 g „	→	0.0836 g $\text{H}_2\text{O}$		

	Gefunden:				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$\text{Sn}(\text{OH})_6\text{Pb}$ :
Sn	27.37	27.17	—	—	27.72
Pb	48.23	48.25	—	—	48.40
$\text{H}_2\text{O}$	—	—	11.72	11.90	12.65

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 96 (1883), 701.



Sobald das Bleisalz  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{Pb}$  geglüht ist, und die 3 Molekeln Wasser verloren hat, nimmt es eine gelbliche Färbung an. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß es so in eine Mischung von Zinnoxid und Bleioxyd übergegangen ist. Wenn das Bleisalz entwässert ist und längere Zeit in Berührung mit Wasser, sei es bei gewöhnlicher, sei es bei Siedetemperatur, gehalten wird, so bleibt es völlig unverändert als schweres, gelbliches Pulver auf dem Boden des Gefäßes zurück.

#### Baryumsalz $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Ein Baryumstannat von der Formel  $\text{SnO}_3\text{Ba} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hatte MOBERG (l. c.) durch doppelte Umsetzung aus dem Kaliumstannat mit Baryumchlorid erhalten. Ein anderes Baryumstannat hatte DITTE (l. c.) dargestellt, indem er eine Lösung von Kaliumstannat mit einer an Barit gesättigten oder mit einer bei Kälte an Baryumchlorid gesättigten mischte. DITTE schrieb dem so erhaltenen Baryumstannat die Formel  $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{BaO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  zu, welche wir auf keine Weise haben bestätigen können. Wir haben das Baryumsalz durch doppelte Umsetzung aus dem Kaliumsalz gewonnen. Dieses wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser gewaschen, darauf zuerst an der Luft, dann auf Calciumchlorid bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Es ist in verdünnter Salpetersäure löslich, in Wasser sehr wenig löslich, und frei von Karbonaten.

Die Analysen führen dazu, diesem Salze die Formel  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{Ba} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  beizulegen, welche sich von der, die MOBERG demselben Salz zugeschrieben hat, nur durch eine Molekel Wasser mehr unterscheidet. (Es ist daran zu erinnern, daß MOBERG das Wasser in diesem Salz nicht gewogen hat.) Bei  $100^\circ$  (oder im Vakuum auf Schwefelsäure) verliert dieses Salz, wie aus den Analysen hervorgeht, nur 4 Molekeln Wasser, indem es in  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{Ba}$  übergeht, und so deutlich den Unterschied erweist, der zwischen den 3 Molekeln des konstitutionellen Wassers (die  $100^\circ$  vertragen) besteht, und den 4 Molekeln, die bei  $100^\circ$  abgeschieden werden, und als Kristallwasser anzusehen sind.

Das bei  $100^\circ$  getrocknete Salz behält seine weiße Farbe vollkommen bei, während der Rückstand der Glühung eine schwach gelbliche Färbung zeigt; es ist frei von Karbonaten. Wir haben von zwanzig zu zwanzig Grad bis  $200^\circ$  den Wasserverlust, dem dieses Baryumsalz bei allmählich erhöhter Temperatur ausgesetzt ist, verfolgt, und stellen unten die von uns erhaltenen Ergebnisse



zusammen, aus denen, wie man sieht, hervorgeht, dafs bei 200° im Salze noch eine Quantität Wasser verbleibt, welche die einer Molekel entsprechende übersteigt.

Temperatur in °	Wasserverlust	H <sub>2</sub> O Mol. für 1 Mol. des Salzes
100	17.17	4 (ber. 16.76)
120	19.29	
140	20.85	5 (ber. 20.95)
160	21.62	
180	22.55	6 (ber. 25.14)
200	23.80	

Hier folgen die in den Analysen gewonnenen Resultate:

I. 0.4596 g Substanz	→	0.1566 g SnO <sub>2</sub>	→	0.1490 g SO <sub>4</sub> Ba
II. 0.3642 g „	→	0.1245 g SnO <sub>2</sub>	→	0.1968 g SO <sub>4</sub> Ba
III. 0.3492 g „	→	0.1208 g SnO <sub>2</sub>	→	0.1895 g SO <sub>4</sub> Ba
IV. 0.4000 g „	→	0.0692 g H <sub>2</sub> O	(bei 100°)	
V. 0.9407 g „	→	0.1603 g H <sub>2</sub> O	(bei 100°)	
VI. 0.3443 g „	→	0.1008 g H <sub>2</sub> O	(durch Glühen)	
VII. 0.6674 g „	→	0.2017 g H <sub>2</sub> O	(durch Glühen)	

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Sn	26.82	26.91	27.22	—	—	—	—
Ba	31.85	31.76	31.90	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O (bei 100°)	—	—	—	17.3	17.04	—	—
H <sub>2</sub> O (d. Glühen)	—	—	—	—	—	29.27	30.17

Berechnet für

	Sn(OH) <sub>6</sub> Ba.4H <sub>2</sub> O:	SnO <sub>2</sub> .2BaO.10H <sub>2</sub> O (DITTE):
Sn	27.56	18.59
Ba	31.95	43.11
H <sub>2</sub> O (bei 100°)	16.76	—
H <sub>2</sub> O (d. Glühen)	29.32	28.27

Folglich gehört dem Baryumstannat die Formel [Sn(OH)<sub>6</sub>]Ba.4H<sub>2</sub>O an, entsprechend dem Typus [Sn(OH)<sub>6</sub>]K<sub>2</sub>, von dem sie abgeleitet ist. Den für diese Formel berechneten Prozentsätzen haben wir zum Vergleich die Prozentsätze an die Seite gestellt, welche nach der Formel SnO<sub>2</sub>.2BaO.10H<sub>2</sub>O berechnet sind, die DITTE (l. c.) diesem unter denselben Bedingungen von uns dargestellten Salze beilegen zu müssen geglaubt hat. So wird der grofse Abstand, der aus unseren Analysen erhaltenen Prozentsätze von den nach der DITTESchen Formel berechneten ins klare gestellt.

Calciumsalz  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{Ca}$ .

MOBERG hat gleichfalls durch doppelte Umsetzung ein Calciumstannat, dem er die Formel  $\text{SnO}_3\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zuteilt, dargestellt. Auch DITTE hat ein Calciumstannat erhalten, dem er die Formel  $\text{SnO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  beigelegt hat. Wir haben dieses Salz dargestellt, indem wir eine Lösung von Kaliumstannat in einen Überschuss einer Lösung von Calciumchlorid gegossen haben. So erhält man einen gelatinösen Niederschlag, der bei  $100^\circ$  auf dem Wasserbade ein pulveriges, weißes, fein kristallinisches Aussehen hat. Dies Präzipitat ist in verdünnter Salpetersäure löslich, in Wasser unlöslich. Trocknet man es im Vakuum auf Schwefelsäure, so behält es die Formel  $[\text{Sn}(\text{SO})_6]\text{Ca}$  bei und bei  $100^\circ$  erleidet es nur einen unbedeutenden Wasserverlust =  $0.36\%$ . Auch bei diesem Salze haben wir den Wasserverlust durch allmähliche Temperaturerhöhung bis zu  $200^\circ$  verfolgen wollen.

Die Resultate sind folgende:

Temperatur in $^\circ$	Wasserverlust	$\text{H}_2\text{O}$ -Mol für 1 Mol. der Salze
100	0.36	—
120	2.50	—
140	2.84	—
160	3.00	—
200	4.63	1 (ber. $6.91\%$ )

Bei  $200^\circ$  verliert das Salz also noch nicht einmal eine der drei konstitutionellen Molekeln Wasser; es ist in der Tat ein lange andauerndes Glühen erforderlich, um alles Wasser aus dem Salze zu entfernen.

I. 0.3843 g Substanz	—→	0.2192 g $\text{SnO}_2$	—→	0.0842 g $\text{CaO}$
II. 0.3453 g „	—→	0.1963 g $\text{SnO}_2$	—→	0.0774 g $\text{CaO}$
III. 0.7210 g „	—→	0.1524 g $\text{H}_2\text{O}$		
IV. 0.5451 g „	—→	0.1158 g $\text{H}_2\text{O}$		

	Gefunden:				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$\text{Sn}(\text{OH})_6\text{Ca}$ :	$\text{SnO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ :
Sn	44.87	44.73	—	—	45.48	39.95
Ca	15.65	16.02	—	—	15.35	13.49
$\text{H}_2\text{O}$	—	—	21.14	21.25	20.75	30.36

Hieraus geht hervor, daß die von uns dem Calciumstannat zugeschriebene Formel  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{Ca}$  sich nur durch eine einzige Molekel Wasser von der MOBERGSchen und durch zwei (Molekeln Wasser) von der DITTESchen unterscheidet.

### Strontiumsalz $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{Sr}$ .

Auch das Strontiumsalz ist schon von DITTE dargestellt worden, und dieser Forscher hat ihm die Formel  $2\text{SnO}_2 \cdot 3\text{SrO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  beigelegt. Wir haben zur Darstellung desselben, ebenso wie DITTE, eine an Strontiumhydrat oder an Strontiumchlorid gesättigte Lösung einer Lösung von Kaliumstannat zugesetzt. Sein gelatinöses Aussehen geht, sobald es niederschlägt, auf dem Wasserbade in ein fein pulveriges weißes über. Im Vakuum auf Schwefelsäure erleidet es keinen Gewichtsverlust. Bei  $100^\circ$  verliert es nur  $0.33\%$  Wasser; bei  $140^\circ$   $0.97\%$  (berechnet für 1 Molekel Wasser =  $5.85\%$ ). Auch hier lassen sich die 3 Molekeln Wasser nur durch Glühen völlig entfernen.

I.	0.3463 g Substanz	$\rightarrow$	0.1660 g $\text{SnO}_2$	$\rightarrow$	0.2045 g $\text{SO}_4\text{Sr}$
II.	0.3988 g	„	$\rightarrow$	0.2346 g $\text{SO}_4\text{Sr}$	
III.	0.6138 g	„	$\rightarrow$	0.1088 g $\text{H}_2\text{O}$	
IV.	0.5330 g	„	$\rightarrow$	0.0956 g $\text{H}_2\text{O}$	

	Gefunden:				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{Sr}$	$2\text{SnO}_2 \cdot 3\text{SrO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Sn	37.71	—	—	—	38.45	29.92
Sr	28.15	28.04	—	—	28.43	33.18
$\text{H}_2\text{O}$	—	—	17.72	17.90	17.54	22.75

Also gehört auch das Strontiumsalz demselben Stannat-Typus  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}''$  an, und unsere Analysen widersprechen durchaus der diesem Salze von DITTE zuerteilten Formel.

Die Existenz der soeben beschriebenen unlöslichen Stannate, die alle zu dem Typus  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}''$  gehören, und in denen das Anion  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]''$  immer durch doppelte Umsetzung von einer Molekel zur anderen übergegangen ist (gerade wie es mit dem Anion  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]''$  bei den Platinaten der Fall ist), bestätigt zweifellos die neue Auffassung der Konstitution der Stannate und beweist zugleich, daß die Oxystannate  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}''$  in ihrem Bau bei weitem beständiger sind als die Chlorostannate  $[\text{SnCl}_6]\text{X}''$ , mit welchen, wie man oben gesehen hat, doppelte Umsetzungen zur Gewinnung der unlöslichen Chlorostannate unausführbar sind.

Diese größere Beständigkeit der Stannatlösungen den Chlorostannaten gegenüber, die wir in wässrigen Lösungen völlig dissoziiert gefunden haben, ergibt sich uns übrigens auch aus der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen des Kaliumstannats  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$ .



Wir haben nämlich die äquivalente Leitfähigkeit der Lösungen von  $\frac{1}{2}[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$ , von der Verdünnung  $v = 32$  Liter an bis zu  $v = 1024$  Liter, bestimmt. Die unten unter  $\mu_1$  und  $\mu_2$  verzeichneten Werte beziehen sich auf zwei verschiedene Proben desselben Salzes. Thermostat-Temperatur =  $25^\circ$ .

	$\frac{1}{2}[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$		$\frac{1}{2}[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$	
$v$	$\mu_1$	$\mu_2$	$\mu$ (Mittel)	$\mu$
32	97.4	97.5	97.5	93.7
64	105.4	105.6	105.5	97.6
128	112.6	113.2	112.9	102.1
256	122.4	122.8	122.6	105.5
512	134.7	134.9	134.8	109.6
1024	155.1	155.8	155.5	113.6
	$\Delta = 58.0$		$\Delta = 19.9$	

Für die Stannatlösung, auf welche sich die unter  $\mu_1$  angegebenen Werte beziehen, wurde die Bestimmung der Leitfähigkeit nach den folgenden Zwischenzeiten wiederholt:

$v$	nach 24 Std.	nach 72 Std.	nach 120 Std.	nach 168 Std.
32	108.0	114.0	119.5	119.7
64	115.8	130.5	136.5	136.4

Die ermittelten Werte der äquivalenten Leitfähigkeit und der von  $\Delta = 58.0$  zeigen an, daß das Kaliumstannat bei großen wässrigen Verdünnungen zum Teil hydrolysiert wird. Ein evidenter Beweis hierfür liegt auch in dem stufenweisen Ansteigen der Leitfähigkeitswerte für die Lösung N/32. nach bestimmten Zeitperioden.

Neben die für das Stannat erhaltenen Werte haben wir diejenigen gesetzt, die einer von uns für die Lösungen von Kaliumplatinat gefunden hat. Aus denselben geht hervor, daß dieses komplexe Salz dem bekannten Gesetze von OSTWALD und WALDEN folgt, und sich auch bei bedeutenden wässrigen Verdünnungen normal dissoziiert erweist, in Übereinstimmung mit der allgemeinen größeren Beständigkeit, die in diesen Platinverbindungen den betreffenden Stanniverbindungen gegenüber herrscht.

Bevor wir schließen, halten wir es für zweckmäßig, die oben auseinandergesetzten experimentellen Tatsachen, auf Grund deren wir den Stannaten die Formel  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}''$  zugeschrieben haben, in ihren Hauptzügen zusammenzufassen:

1. Die Wirkung der Hitze auf die festen Stannate:

a) Die untersuchten, alle dem Typus  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}'_2$  angehörigen Stannate verlieren bei  $100^\circ$  nichts oder ganz unbedeutliche Mengen

ihrer 3 Molekeln Wasser. Es ist immer eine starke Erhöhung der Temperatur erforderlich, um die 3 Molekeln Wasser aus den Stannaten zu entfernen; in einigen Fällen (z. B. beim Calciumsalz) reicht eine Temperatur von  $200^{\circ}$  noch nicht hin, um eine 1 Molekel entsprechende Menge Wasser zu entfernen.

b) Sobald das Kaliumsalz  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  anfängt, bei  $140^{\circ}$  Wasser zu verlieren, beginnt es auch, sich in Zinnsäure und Kali zu zersetzen; d. h. sogar äußerst geringe Wassermengen lassen sich aus demselben nicht entfernen, ohne daß seine Molekel zerstört wird, was vollkommen mit dem beim Kaliumplatinat  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  Beobachteten übereinstimmt.

c) Das lösliche Natriumsalz und die unlöslichen Blei-Calcium-Strontium- und Baryumsalze zeigen durchaus keine Neigung, die 3 Molekeln Wasser wieder aufzunehmen und zum ursprünglichen Typus zurückzukehren, wenn sie, nachdem sie durch eine starke Temperaturerhöhung die 3 Molekeln Wasser verloren haben und in den Typus  $\text{SnO}_3\text{X}'_2$  übergegangen sind, darauf in Berührung mit Wasser gesetzt worden.

2. Ebenso wie man das Kaliumplatinat  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  auch aus dem Platinchlorid  $\text{PtCl}_4$  durch Einwirkung eines Überschusses von Kaliumhydrat gewinnen kann, so läßt sich das Kaliumstannat  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  auch aus dem Stannichlorid  $\text{SnCl}_4$  ableiten.

3. Das vom Kaliumstannat herkommende Stannihydrat zeigt einen solchen Wasserinhalt  $[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ , daß man es sich nicht vom Typus  $\text{SnO}_3\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  abgeleitet vorstellen kann.

4. Das Salz  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  besitzt die Fähigkeit, doppelte Umsetzungen mit den metallischen Lösungen zu geben, so daß sich unlösliche Stannate bilden, in welchen der Typus  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  immer erhalten bleibt.

5. Das Kaliumstannat ist isomorph mit dem Kaliumplatinat.

### 3. Allgemeine Betrachtungen.

Aus allen oben auseinandergesetzten experimentellen Tatsachen geht also hervor, daß den von uns in Betracht gezogenen Stannaten, ähnlich wie den Platinaten  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{K}_2$ , die Formel  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$  angehört. Dieser neue Typus hydroxylierter Salze steht in Beziehung zu den Chlorosalzen  $[\text{PtCl}_6]\text{X}'_2$  und  $[\text{SnCl}_6]\text{X}'_2$ , aus denen die ersteren in der Tat abgeleitet werden können, indem man in geeigneter Weise einen starken Überschufs von alkalischem Hydrat

auf die letzteren wirken läßt. Jedoch können die hydroxylierten Salze, wie wir gesehen haben, auch von den entsprechenden Chloriden  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  gleichfalls mittels eines Überschusses von alkalischen Hydrat abgeleitet werden. Auf diese Weise erhält man zuerst die entsprechenden Hydrate  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  und  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , die sich sogleich mit 2 Molekeln des alkalischen Hydrats verbinden, um die Oxyplatinate  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{X}'_2$  und Oxystannate  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}'_2$  zu geben, in völlig ähnlicher Weise, wie die beiden Chloride  $\text{PtCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  sich mit 2 Molekeln des alkalischen Chlorids verbinden, um die Chlorosalze  $[\text{PtCl}_6]\text{X}'_2$  und  $[\text{SnCl}_6]\text{X}'_2$  zu geben. Mit anderen Worten, die Platin- und Stannihydrate weisen in diesem Falle die Eigenschaft auf, sich zu 2 Molekeln des alkalischen Hydrats zu addieren, um Oxysalze vom komplexen Typus hervorzubringen, indem sie so von dem bisher bekannten Verhalten der anderen metallischen Hydrate abweichen, von denen, wie man annimmt, nur Salze, die sich auf den Substitutionstypus (z. B.  $\text{ZnO}_2\text{Na}_2$ ,  $\text{AlO}_3\text{Na}_3$  usw.) beziehen, abzuleiten sind.

Es ist nicht auszuschließen, daß auch andere Salztypen als von den Stanni- und Platinhydraten abgeleitet betrachtet werden können. So gelangt man, wie wir gesehen haben, durch Einwirkung der Hitze auf die Stannate  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}'_2$ , in allen Fällen, in denen sich ihre Molekeln nicht spalten, zu Salzen des Typus  $\text{SnO}_3\text{X}'_2$ , die wohl zu der Metasäure  $\text{SnO}_3\text{H}_2$  in Beziehung gesetzt werden können. Ebenso wenig läßt sich ausschließen, daß, obwohl in dieser Beziehung bis jetzt wenig oder nichts bekannt ist, einige Salze vom Typus  $\text{SnO}_3\text{X}'_2$  auf trockenem Wege gewonnen werden können; so würde man z. B. nach DITTE durch starkes Glühen der Mischungen von  $\text{SnO}_2$  und  $\text{CaO}$  zu dem Salze  $\text{SnO}_3\text{Ca}$  gelangen.

Salze jedoch, die zu den Substitutionstypen (Ortho- oder Meta-) der Platin-  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  und Stannihydrate  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  in Beziehung gesetzt werden können, lassen sich, soviel bisher bekannt ist, nicht direkt auf nassem Wege erhalten, weil diese, falls sie auf Lösungen von alkalischen Hydraten wirken, sich nur addieren und so zur Bildung komplexer Salze  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{X}'_2$  und  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{X}'_2$  Anlaß geben.

*Roma, Istituto di Chimica Generale della R. Università.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. April 1905.



## Über die Halogenverbindungen des Rutheniums.

Von

A. GUTBIER und C. TRENKNER.

Seit der Entdeckung des Rutheniums ist nur sehr wenig über die Eigenschaften und Verbindungen dieses interessanten Elementes bekannt geworden: wir sind auch heute noch zum grössten Teile auf die Angaben von CLAUS, welcher bekanntlich im Jahre 1845 das Element isoliert und sich längere Zeit mit ihm beschäftigt hat, angewiesen.

Die Ausführung einer Experimentaluntersuchung über das Ruthenium wurde uns nur durch die grosse Liebenswürdigkeit des Herrn G. SIEBERT in Hanau ermöglicht, welcher dem Einen von uns bereitwilligst eine grössere Menge dieses seltenen und kostbaren Elementes zur Verfügung gestellt hat; es ist uns eine sehr angenehme Pflicht, Herrn G. SIEBERT auch an dieser Stelle für die uns erwiesene ausserordentlich grosse Liebenswürdigkeit den verbindlichsten Dank auszusprechen.

Bei dem Studium der bisher über das Ruthenium bekannt gewordenen Literatur fällt vor allen Dingen auf, dafs von den Halogenverbindungen nur die Chlorderivate ziemlich dürftig beschrieben waren, während die Brom- und Jodverbindungen noch keine Bearbeitung gefunden haben. Wir haben uns daher eingehend mit dem Studium dieser Verbindungen befaßt<sup>1</sup> und wollen über die Resultate unserer Untersuchungen hier berichten.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Vergl. die Dissertationen von C. TRENKNER u. F. RANSCHOFF. A. GUTBIER.

<sup>2</sup> Die Arbeiten von J. L. HOWE, *Journ. Am. Chem. Soc.* **26**, 543 u. 942, in denen Halogen-Ruthenite, -Aquiruthenate und -Ruthenate beschrieben werden, konnten leider nicht berücksichtigt werden, da sie erst nach Beendigung dieser Untersuchung erschienen.

A. GUTBIER.

## Experimenteller Teil.

### I. Die Darstellung von chemisch reinem Ruthenium

hat geraume Zeit in Anspruch genommen, da es uns natürlich vor allen Dingen darauf ankam, zu unseren Untersuchungen ein absolut reines Material zu verwenden. Da das Handelsprodukt fast immer von Osmium, Iridium und Spuren von Rhodium begleitet ist, haben wir nach manchen resultatlos verlaufenen Versuchen schliesslich das folgende unseren Erfahrungen nach am schnellsten zum Ziele führende Verfahren ausgearbeitet:

Je 30 g des fein gepulverten Materiales wurden zunächst etwa 3 Stunden lang im Sauerstoffstrome auf dunkle Rotglut erhitzt, wobei das Osmium in Gestalt seines Tetroxyds quantitativ abgetrieben wurde; das hierbei zum Teil oxydierte Ruthenium wurde im Wasserstoffstrome reduziert; dann wurden je 9 Teile des Metalls in einer flachen Silberschale mit 75 Teilen reinsten Kaliumhydroxyds und 9 Teilen reinsten Kaliumnitrats zusammengeschmolzen.

Nachdem die grünschwarzgefärbte Schmelze noch  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Flufs erhalten und dann abgekühlt worden war, wurde das in kleine Stücke zerschlagene Reaktionsprodukt in lauwarmem Wasser aufgelöst. Dann wurde die orangegelbgefärbte Lösung in eine geräumige, tubulierte Retorte gegossen, deren Hals mit einem 2 m langen Glasrohre, das in einer beinahe ebenso langen, mit Eis und Kochsalz angefüllten Blechwanne lag, so verbunden wurde, dafs der Hals der Retorte soweit als möglich in das Glasrohr hineinragte. Nachdem das Ende der Glasröhre — um etwa mit übergerissene Produkte aufzufangen — mit einem zur Hälfte mit 30 % iger Kalilauge gefüllten Kolben verbunden worden war, leiteten wir durch den Tubus der Retorte einen raschen, trockenen Chlorstrom ein; hierdurch wurde die Flüssigkeit so beträchtlich erhitzt, dafs schon nach ganz kurzer Zeit das Rutheniumtetroxyd in Form von goldgelbgefärbten, in dem gekühlten Rohre zu einer gelbrotgefärbten Masse erstarrenden Tröpfchen überdestillierte.

Sobald die Bildung des Tetroxyds nachzulassen schien, wurde der Retorteninhalt unter fortgesetztem Einleiten von Chlor mit Hilfe eines Mikrobrenners auf 80—90° erhitzt, und die ganze Operation wurde erst dann unterbrochen, wenn in dem vorgelegten Kolben gelbgefärbte Dämpfe — ein Gemenge von Rutheniumtetroxyd und Chlor — sichtbar wurden.

Da nach Entfernung des Osmiums nur noch das Ruthenium imstande ist, unter derartigen Bedingungen eine flüchtige Verbindung zu liefern, so bleiben sämtliche Verunreinigungen in der Retorte zurück und das Rutheniumtetroxyd hat als rein zu gelten; zur Umwandlung in das Metall spülten wir das Rutheniumtetroxyd mit lauwarmem Wasser aus der Röhre in eine Porzellanschale, und reduzierten es, nachdem vollständige Lösung eingetreten war<sup>1</sup> sofort durch absoluten Alkohol, die erhaltene, wie Tinte gefärbte Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand durch chemisch reinen Wasserstoff<sup>2</sup> zu elementarem Ruthenium reduziert.

Ein derartig gewonnenes Material diene zur Ausführung der folgenden Untersuchungen:

## II. Analytische Methoden.

Die qualitativen Untersuchungen führten wir nach den bekannten Methoden aus und auch zu der gewichtsanalytischen Bestimmung des Rutheniums bedienten wir uns des üblichen Verfahrens, nämlich der Reduktion im Wasserstoffstrom; da wir aber im Verlaufe dieser und anderer bereits in Angriff genommener Untersuchungen oftmals große Schwierigkeiten bei der Analyse neu aufgefundener Verbindungen zu überwinden hatten, möchten wir kurz mitteilen, wie wir gearbeitet haben.

Da das Ruthenium durch außerordentlich große katalytische Eigenschaften ausgezeichnet ist, gehören die gewichtsanalytischen Bestimmungen seiner einfachen Verbindungen mit zu den leichtesten Aufgaben, die auszuführen sind: Die Halogenverbindungen, wie  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6$ ,  $\text{Ru}_2\text{Br}_6$  usw. werden durch Wasserstoff schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ebenso glatt in metallisches Ruthenium und die entsprechende Halogenwasserstoffsäure zerlegt, wie die Sauerstoffverbindungen in Metall und Wasser.

Aus dieser Eigenschaft ergibt sich eine einfache, von uns zur Kontrolle immer angewandte Methode, um in einer Probe die beiden Bestandteile quantitativ zu bestimmen: Man bringt die in ein Schiffchen abgewogene Analysensubstanz in ein trockenes, reines Verbrennungsröhr, verbindet dieses gasdicht mit 2 VOLHARDSchen

<sup>1</sup> Heftige Explosionen, welche fast zum vollständigen Verlust des Materiales führten, haben uns erkennen lassen, daß die Reduktion mit Alkohol nur nach vollständiger Lösung des Rutheniumtetroxyds erfolgen darf!

<sup>2</sup> Bereitet nach der Vorschrift von A. GUTBIER, *Lieb. Ann.* 320, 52.



Vorlagen, welche beide mit genügend stark salpetersaurer Silbernitratlösung beschickt sind, und erhitzt nun bis zur vollständigen Reduktion im Wasserstoffstrome, indem man dafür sorgt, daß ein genügend lebhafter Wasserstoffstrom schließlich die gesamte Menge der gebildeten Halogenwasserstoffsäure in die Vorlagen übertreibt. Man läßt im Wasserstoffstrome erkalten, nimmt das Schiffchen zur Wägung heraus, spült die Röhre mit genügend viel Wasser nach und vereinigt diese Flüssigkeit mit der Silbernitratlösung, in welcher sich das betreffende Halogensilber abgeschieden hat; letzteres wird nach dem Auflösen und Wiederausfällen in üblicher Weise zur Wägung gebracht.

Hatten wir Doppelsalze der Rutheniumhalogenverbindungen mit Alkalihalogeniden zu analysieren, so erhitzen wir die in ein Platinschiffchen — in einzelnen nur wenigen Fällen wurden auch Porzellanschiffchen angewandt — eingewogene Analysesubstanz im Wasserstoffstrome, bis das entweichende Gas neutral reagierte;<sup>1</sup> nach dem Erkalten wurde der aus Ruthenium und dem betreffenden Alkalisalz bestehende Rückstand mit Wasser vollständig auf ein quantitatives Filter übergeführt und auf diesem mit heißem Wasser quantitativ ausgewaschen; das das Alkali enthaltende Filtrat wurde in einer Platinschale aufgefangen und das Alkali in üblicher Weise als neutrales Sulfat bestimmt, während der Rückstand mitsamt dem Filter in einen gewogenen Rose-Tiegel übergeführt und nach dem Veraschen des Filters im Wasserstoffstrome bis zur Gewichtskonstanz geglüht wurde.

Hatten wir, was ziemlich oft vorkam, hygroskopische Substanzen zu analysieren, so führten wir die in einem gewogenen Schiffchen untergebrachte Substanz in ein mit zwei tadellos eingeschliffenen Glasstopfen versehenes, gewogenes gläsernes Wägerohr ein und wogen das Ganze nach dem Erwärmen auf bestimmte, sich aus den Eigenschaften der betreffenden Substanz ergebenden Temperatur resp. in einem indifferenten Gasstrome, der während des Erkaltes durch reine, absolut trockene Luft ersetzt wurde.

Derartige Wägegläschen benutzten wir auch, wenn wir es mit Substanzen zu tun hatten, welche bei der Reduktion explosionsartig zersetzt und in dem Glasrohre herumgeschleudert wurden; in allen solchen Fällen schoben wir das Schiffchen mit dem Wägerohr zu-

<sup>1</sup> Durch verschiedene Analysenreihen haben wir uns davon überzeugt, daß dann ein Gemenge von Ruthenium mit dem betr. Alkalihalogenid vorliegt.

sammen in das Reduktionsrohr ein und erreichten somit meistens, daß das gesamte Ruthenium in dem Wägerohr zurückbehalten wurde.

### III. Über die Verbindungen des Rutheniums mit Chlor.

Von den Halogenverbindungen des Rutheniums sind bisher nur drei und zwar ausschließlich von CLAUS<sup>1</sup> beschrieben worden: das Rutheniumchlorid  $\text{RuCl}_2$ , das Rutheniumsesquichlorid  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6$  und das Rutheniumtetrachlorid  $\text{RuCl}_4$ .

#### A. Das Rutheniumchlorür.

soll nach den Angaben von CLAUS bei dem Überleiten von Chlorgas über fein verteiltes, erhitztes Ruthenium unter wiederholtem Zerreiben des gebildeten blauschwarzgefärbten Produktes entstehen; durch zweistündiges Glühen im Chlorstrome ist nach CLAUS das Ruthenium quantitativ in das Chlorür übergeführt, ein Produkt, das in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich ist.

CLAUS hat aber für die Zusammensetzung des Produktes keine analytischen Belege erbracht; deshalb haben wir uns veranlaßt gesehen, diesen Versuch zu wiederholen, nachdem wir durch Vorversuche erkannt hatten, daß der Temperatur, bei welcher sich der Prozeß vollziehen soll, große Beachtung geschenkt werden muß.

Je 0.5 g feingepulverten Metalles wurden in einer Kugelhöhre bei verschiedenen Temperaturen bestimmte Zeitlang im Chlorstrome so erhitzt, daß jedesmal nach  $\frac{1}{2}$  Stunde das erkaltete Produkt fein zerrieben und dann weiter mit Chlor behandelt wurde; schließlich wurden die Präparate mit lauwarmem Wasser — es bilden sich nämlich immer geringe Mengen von Sesquichlorid — bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und im Schwefelsäure-exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Versuch I. Das Ruthenium wurde bei  $200^\circ$  2 Stunden lang, wie angegeben, mit Chlor behandelt; äußerlich war das Reaktionsprodukt von Ruthenium nicht zu unterscheiden, enthielt aber doch eine geringe Menge Chlor, welches qualitativ nachgewiesen werden konnte.

Daß unter diesen Bedingungen nur rund 0.18% Chlor aufgenommen worden waren, zeigten die folgenden Analysen:

<sup>1</sup> Lieb. Ann. 56, 257; 59, 234; 63, 359.

1. 0.1362 g Substanz: 0.1360 g Ru.

2. 0.1032 g „ 0.1030 g Ru.

Berechnet für  $\text{RuCl}_2$ :

58.92 % Ru

Gefunden:

1. 99.85 % Ru 2. 99.80 % Ru.

Versuch II: Als wir genau nach der Vorschrift von CLAUS verfahren, gewannen wir ein 14 % Chlor<sup>1</sup> enthaltendes Produkt:

3. 0.4010 g Substanz: 0.3448 g Ru.

Berechnet für  $\text{RuCl}_2$ :

58.92 % Ru

Gefunden:

3. 86.00 % Ru.

Versuch III: Bei der unter genau den gleichen Bedingungen ausgeführten Versuche gewannen wir ein äußerlich von Ruthenium kaum zu unterscheidendes 12.65 % Chlor enthaltendes Präparat:

4. 0.2000 g Substanz: 0.1747 g Ru.

5. 0.1320 g „ 0.1153 g Ru.

Berechnet für  $\text{RuCl}_2$ :

58.92 % Ru

Gefunden:

4. 87.35 % Ru 5. 87.34 % Ru.

Versuch IV. Nach diesen, mit den Angaben von CLAUS direkt im Widerspruche stehenden Resultaten, haben wir unter gleichen Bedingungen den Chlorstrom 4 Stunden lang einwirken lassen, um uns davon zu überzeugen, ob nicht vielleicht die Dauer der Einwirkung für das Gelingen des Versuches ausschlaggebend sein dürfte.

Das gewonnene Produkt hatte tatsächlich jetzt einen höheren Chlorgehalt, nämlich 35.35 %.

6. 0.1581 g Substanz: 0.1023 g Ru.

7. 0.1303 g „ 0.0843 g Ru.

Berechnet für  $\text{RuCl}_2$ :

58.92 % Ru

Gefunden:

6. 64.7 % Ru 7. 64.61 % Ru.

Versuch V: Als wir die Reaktion 6 Stunden lang andauern ließen, gewannen wir ein Präparat, welches wieder nur 30 % Chlor enthielt:

<sup>1</sup> Chlor wurde in allen Fällen qualitativ mit größter Genauigkeit nachgewiesen.



8.	0.1230 g Substanz:	0.0861 g Ru.
9.	0.1050 g „	0.0735 g Ru.
10.	0.0888 g „	0.0621 g Ru.

Berechnet für  $\text{RuCl}_2$ :

58.92 % Ru

Gefunden:

8. 70.0 % Ru    9. 70.0 % Ru  
10. 69.9 % Ru.

Ein derartiges Resultat war allerdings nicht erwartet worden. Die Tatsache, daß Ruthenium unter allen verschiedenen Bedingungen zu wenig Chlor aufgenommen hatte, und daß das Reaktionsprodukt bei längerem Erhitzen im Chlorstrom unter gleichen Bedingungen seinen Chlorgehalt wieder verringerte, zwingt zu der Annahme, daß — wenn überhaupt die Bildung von Rutheniumchlorür erfolgt — ein umkehrbarer Prozeß



statthat; dies mußte sich auch dadurch erkennen lassen, daß von Ruthenium bei weiterer Steigerung der Temperatur noch weniger Chlor aufgenommen wurde.

Versuch VI: Tatsächlich enthielt dasjenige Reaktionsprodukt, welches durch 6 stündiges Erhitzen von 1 g Ruthenium in einer Porzellanröhre auf 600—700° erhalten wurde, nur durchschnittlich 24.55 % Chlor:<sup>1</sup>

11.	0.2264 g Substanz:	0.1709 g Ru.
12.	0.1839 g „	0.1380 g Ru.
13.	0.2174 g „	0.1638 g Ru.
14.	0.0928 g „	0.0701 g Ru.

Berechnet für  $\text{RuCl}_2$ :

58.92 % Ru

Gefunden:

11. 75.5 % Ru    12. 75.05 % Ru  
13. 75.34 % Ru    14. 75.44 % Ru.

<sup>1</sup> Leider läßt sich das voraussichtlich bestehende, chemische Gleichgewicht einerseits infolge der Schwierigkeiten, welche durch die katalytischen Eigenschaften des Rutheniums bedingt sind, und andererseits auch infolge der Bildung des Rutheniums sesquichlorids nicht messend verfolgen, so daß wir uns mit diesen Angaben begnügen müssen.

Das eine geht aber aus unseren gemeinschaftlichen Versuchen und Analysen, die auf meine Veranlassung hin neuerdings von Herrn Dr. F. RANSOHOFF durchaus bestätigt wurden, daß das Rutheniumchlorür — wenn seine Bildung überhaupt erfolgt — im Momente seines Entstehens wieder Chlor abgibt und sich in Ruthenium zum Teil zurückverwandelt.

A. GUTBIER.

Durch Erhitzen von Ruthenium im Chlorstrome kann also eine chemische Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{RuCl}_2$  nicht erhalten werden: wir müssen daher die Existenz des Rutheniumchlorürs in Abrede stellen.<sup>1</sup>

CLAUS hat eine wasserhaltige Modifikation des Rutheniumchlorürs in der lasurblaugefärbten Flüssigkeit vermutet, welche man bei dem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Rutheniums Sesquichlorid erhält.

Auch diesen Versuch haben wir wiederholt und durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine schwach salzsaure Lösung des Rutheniums Sesquichlorids über dem Niederschlage eine prächtig lasurblaugefärbte Flüssigkeit erhalten, welche durch einen lebhaften Strom von trockener atmosphärischer Luft resp. von Kohlensäure von dem Schwefelwasserstoff befreit und dann rasch untersucht wurde.

Bei gelindem Erwärmen zersetzte sich die Flüssigkeit und schied nach längerem Kochen in einem Falle ein schwarzgefärbtes Pulver ab, das folgende Analysenzahl lieferte:

15. 0.3526 g Substanz: 0.3520 g Ru = 99.86 % Ru.

Da es uns leider nicht möglich war, qualitativ Chlor oder andere Verunreinigungen nachzuweisen, müssen wir annehmen, daß in diesem Falle metallisches Ruthenium gebildet worden war.

Ein anderer Teil der Lösung wurde, um die Frage zu entscheiden, ob sich Rutheniums Sesquichlorid bilden könne, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzt und teils im Vakuum, teils durch vorsichtiges Erwärmen auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht. Der in beiden Fällen erhaltene Rückstand zeigte die Reaktionen des Sesquichlorids und lieferte folgende, für diese Verbindung stimmende Zahlen:

16. 0.2703 g Substanz: 0.1329 g Ru

17. 0.1805 g „ 0.3734 g AgCl.

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6$ :

48.89 % Ru

51.11 % Cl

Gefunden:

16. 49.16 % Ru

17. 51.15 % Cl.

<sup>1</sup> Sieht man sich übrigens die Literatur über die Platinmetalle genauer an, so findet man, daß CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* 39, 107, bei seinen eigenen Versuchen, das Iridiumchlorür darzustellen, zu den gleichen Resultaten, wie wir bei dem Ruthenium, gekommen ist: seine unrichtigen Angaben über die Existenz des Rutheniumchlorürs können also wohl nur durch das Versäumen einer gewichtsanalytischen Untersuchung bedingt sein.

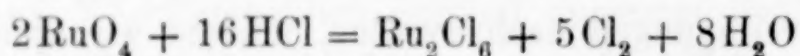
Eine chemische Verbindung, welche als wasserhaltiges Rutheniumchlorür hätte identifiziert werden können, haben wir nicht isoliert;<sup>1</sup> trotzdem ist es sehr wahrscheinlich, daß ein derartiges Produkt in der blaugefärbten Flüssigkeit enthalten ist, denn eine schwach salzsaure Lösung des Sesquichlorids wird durch eine Anzahl von reduzierenden Mitteln ebenfalls blau gefärbt!

Als nächst höhere Verbindung des Rutheniums mit Chlor hat CLAUS<sup>2</sup>

### B. Das Rutheniums sesquichlorid

erhalten, als er das aus Kaliumruthenatlösung durch Alkohol gefällte Oxyd in Salzsäure löste.

Da diese Darstellungsmethode nicht empfehlenswert ist — die aus alkalischer Lösung gefällten Sauerstoffverbindungen des Rutheniums halten Alkali hartnäckig zurück und lassen sich auch durch mehrtägiges Waschen nicht von diesem befreien — haben wir eine von JOLY<sup>3</sup> entdeckte Reaktion benutzt: Dampft man Rutheniumtetroxyd mit konzentrierter Salzsäure auf dem Wasserbade ein, so erfolgt unter lebhafter Chlorentwicklung nach der Gleichung:



die Bildung von Rutheniums sesquichlorid, welche man, falls der Prozeß nicht sofort eintreten sollte, nach unseren Befunden durch Zugabe einiger Tropfen Alkohol stark beschleunigen kann.

Ein derart gewonnener Rückstand stellt eine glänzende, etwas hygroskopische Masse dar, welche nur unter den erwähnten Vorsichtsmaßregeln analysiert werden kann und sich sehr leicht in Wasser und Alkohol zu einer prächtig orangegelbgefärbten Flüssigkeit auflöst; die wässrige Lösung ist gegen Temperaturerhöhung sehr empfindlich und zerfällt schon bei ca. 50° in ein wasserhaltiges Oxyd und Salzsäure; das Zersetzungsprodukt bleibt in der Flüssigkeit suspendiert und verleiht dieser eine so stark färbende Kraft, daß einige wenige Tropfen davon genügen, um ca. 500 ccm Wasser fast undurchsichtig zu machen.

Die Analysen des 8 Tage lang über Ätzkalk getrockneten Präparates ergab folgende Zahlen:

<sup>1</sup> Vielleicht können diese Verhältnisse durch eine neue Untersuchung, die ich mit Herrn Dr. F. RANSOFF begonnen habe, aufgeklärt werden. A. GUTBIER.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 107, 994.



18.	0.2115 g	Substanz:	0.1030 g	Ru
19.	0.1528 g	„	0.0747 g	Ru
20.	0.2124 g	„	0.4395 g	AgCl
21.	0.2628 g	„	0.5410 g	AgCl.

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6$ :

Gefunden:

48.89 % Ru	18. 48.70 % Ru	19. 48.88 % Ru
51.11 % Cl	20. 51.13 % Cl	21. 50.90 % Cl.

Zweifellos bestand also das so gewonnene Produkt aus Rutheniumsесquichlorid!

Bei dem grofsen Interesse, welches wir den Halogenverbindungen des Rutheniums zuwandten, haben wir aufer den schon von CLAUS beschriebenen Doppelsalzen<sup>1</sup> auch noch neue Doppelsalze des Rutheniumsесquichlorids mit den Chloriden des Cäsiums und Rubidiums bereitet.

#### Rutheniumsесquichlorid-Rubidiumchlorid, $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{RbCl}$ .

Versetzt man eine ziemlich stark konzentrierte, salzsaure Lösung des Rutheniumsесquichlorids mit einer konzentrierten Lösung von Rubidiumchlorid, so scheidet sich das Doppelsalz nach kurzer Zeit in schwarzbraungefärbten kleinen Kristallen aus, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Die Analyse der mit lauwarmem Wasser ausgewaschenen und im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

22.	0.1254 g	Substanz:	0.0279 g	Ru
23.	0.1254 g	„	0.0732 g	$\text{Rb}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{RbCl}$ :

Gefunden:

22.62 % Ru	22. 22.24 % Ru
38.00 % Rb	23. 38.20 % Rb.

#### Rutheniumsесquichlorid-Cäsiumchlorid, $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{CsCl}$ ,

wird aus den konzentrierten Lösungen der Komponenten in Gestalt eines rotbraungefärbten, etwas ins Violette spielenden Kristallpulvers erhalten, dessen Analyse folgende Zahlen lieferte:

<sup>1</sup> Die Beschreibung von  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl}$  und  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl}$  findet sich in der Dissertation meines Mitarbeiters. A. GUTBIER.

24. 0.2186 g Substanz: 0.0410 g Ru  
 25. 0.2186 g „ 0.1460 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{CsCl}$ :

18.67 % Ru  
 48.81 % Cs

Gefunden:

24. 18.75 % Ru  
 25. 49.05 % Cs.

### C. Das Rutheniumtetrachlorid

soll nach CLAUS<sup>1</sup> durch Auflösen des Tetroxydhydrates  $\text{Ru}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in Salzsäure bei dem Eindampfen als braunrote, hygroskopische, in Wasser und Alkohol mit roter Farbe lösliche Masse erhalten werden.

Wir verfahren genau nach der angegebenen Vorschrift; der aus einer reinen Rutheniumsесquichloridlösung durch Schwefelwasserstoff gefällte Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert und die rotgelbgefärbte Lösung durch Eindampfen und Erhitzen von der überschüssigen Salpetersäure und Schwefelsäure befreit.

Das Sulfat<sup>2</sup> wurde in wenig Wasser gelöst und mit einem erheblichen Überschufs von Kalilauge eingedampft. Der schliesslich erhaltene, gelbgefärbte Rückstand hielt selbst nach vierzehntägigem Auswaschen mit heissem Wasser noch so bedeutende Mengen von Alkali zurück, dafs wir auf eine Analyse verzichten mußten.<sup>3</sup>

Das Produkt löste sich in Salzsäure mit gelber Farbe, lieferte bei dem Eindampfen eine himbeerrotgefärbte Lösung und ergab schliesslich einen braun gefärbten, auch in verdünntem Alkohol löslichen Rückstand, der bei der Analyse unter anderem folgende Zahl ergab:

26. 0.1030 g Substanz: 0.0506 g Ru.

<sup>1</sup> *Petersb. acad. Bull.* 1, 100; 4, 474.

<sup>2</sup> Herr C. TRENNER hat eine Analyse des später bei 100° bis zur Gewichtskonstanz erhitzten Produktes mit folgendem Erfolge ausgeführt:

0.1884 g Substanz: 0.0643 g Ru.  
 0.2513 g „ 0.3985 g  $\text{BaSO}_4$ .

Berechnet für  $\text{Ru}(\text{SO}_4)_2$ :

34.62 % Ru  
 65.38 %  $\text{SO}_4$

Gefunden:

34.12 % Ru  
 65.24 %  $\text{SO}_4$

<sup>3</sup> CLAUS hat übrigens die Formel  $\text{Ru}(\text{CH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  nach Abzug von 4.5 % Alkali aufgestellt!

Berechnet für  $\text{RuCl}_4$ :

41.8 % Ru

Gefunden:

26. 49.5 % Ru.

Ohne Erfolg versuchten wir die Behandlung mit Alkohol zur Reinigung des Produktes zu benutzen; eine so behandelte Substanz lieferte z. B. folgende Zahl:

27. 0.2102 g Substanz: 0.0952 g Ru.

Berechnet für  $\text{RuCl}_4$ :

41.8 % Ru

Gefunden:

27. 45.29 % Ru.

Auf Grund aller von uns erhaltenen Resultaten können wir die Existenz eines Rutheniumtetrachlorids nicht bejahen.

#### IV. Über die Verbindungen des Rutheniums mit Brom

liegen bisher noch keine Mitteilungen vor.

Wir studierten daher zunächst die Einwirkung von Bromdampf auf Ruthenium in genau derselben Weise, wie bei den oben beschriebenen Versuchen, und geben hier die analytischen Daten wieder:

##### a) Analyse des bei 300° im Bromstrome behandelten Produktes.

28. 0.2350 g Substanz: 0.2012 g Br.

Berechnet für  $\text{RuBr}_2$ :

38.86 % Ru

Gefunden:

28. 85.61 % Ru.

##### b) Analyse des bei 400—500° im Bromstrome behandelten Produktes.

29. 0.1432 g Substanz: 0.1024 g Ru.

Berechnet für  $\text{RuBr}_2$ :

38.86 % Ru

Gefunden:

29. 71.4 % Ru.

##### c) Analyse des bei 600—700° im Bromstrome behandelten Produktes.

30. 0.3508 g Substanz: 0.2802 g Ru.

Berechnet für  $\text{RuBr}_2$ :

38.86 % Ru

Gefunden:

30. 79.8 % Ru.



Nachdem noch eine große Reihe von anderen Versuchen das gleiche Resultat geliefert haben, sind wir zu der Folgerung gezwungen, daß das Ruthenbromür ebenfalls nicht existenzfähig ist; voraussichtlich werden hier die gleichen interessanten Verhältnisse obwalten wie bei den oben beschriebenen Versuchen zur Darstellung des Rutheniumchlorürs.

Wir haben uns dann bemüht,

### das Rutheniumsesequibromid

darzustellen und es ist uns tatsächlich gelungen, diese Verbindung auf drei verschiedenen Wegen zu gewinnen:

1. 3 g Ruthenium wurden mit 24 g Kaliumhydroxyd im Silber-tiegel zusammengeschmolzen; die erkaltete, in Wasser von 25° gelöste Schmelze wurde mit 96%igem Alkohol versetzt und der sich ausscheidende Niederschlag nach dem Auswaschen mit heißem Wasser<sup>1</sup> in höchstkonzentrierter Bromwasserstoffsäure unter Erwärmen gelöst.

Die filtrierte Lösung liefert bei dem Eindampfen auf dem Wasserbade kleine, dunkelgefärbte Schuppen, die hartnäckig Wasser und Bromwasserstoffsäure zurückhalten und von diesen Verunreinigungen nur durch längeres Aufbewahren im Vakuumexsikkator über Ätzkalk befreit werden können.

Die Analyse eines so vorbereiteten Produktes liefert folgende Zahlen:

31. 0.2731 g Substanz: 0.0809 g Ru.

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{Br}_6$ :

29.83% Ru

Gefunden:

31. 29,62% Ru.

2. Die gleiche Verbindung erhielten wir — allerdings in weniger reiner Form — durch Abdampfen einer aus Rutheniumsesequichlorid und Bromkalium bestehenden Flüssigkeit; der Rückstand wurde mit 70%igem Alkohol ausgezogen. Obwohl das Bromid in einem so verdünnten Alkohol glatt löslich ist, konnte es doch nicht frei von Kaliumbromid erhalten werden, weshalb auch die Analysen, von denen hier eine mitgeteilt sei, nicht die gewünschte Übereinstimmung mit den berechneten Werten zeigte:

<sup>1</sup> Diese wasserhaltigen Oxyde halten, wie erwähnt, das Alkali äußerst hartnäckig zurück und sind von diesem absolut nicht quantitativ zu befreien.

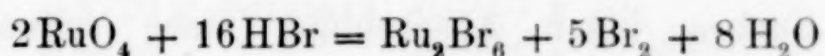
32. 0.1032 g Substanz: 0.0299 g Ru.

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{Br}_6$ :  
29.83% Ru

Gefunden:  
32. 28.96% Ru.

3. Schliesslich haben wir das Sesquibromid in reinstem Zustande dadurch erhalten, dafs wir eine frisch dargestellte, chlorfreie, wässerige Lösung von Rutheniumtetroxyd mit Bromwasserstoffsäure — ev. unter Zugabe einiger Tropfen Alkohol — auf dem Wasserbade eindampften.

Die Bildung des Rutheniumsesequibromids erfolgt nach der Gleichung:



und aus der prächtig rotgefärbten Lösung scheidet sich bei dem Eindampfen eine schwarzbraungefärbte Masse ab, die in Wasser leicht mit prächtig roter Farbe gelöst wird.

Die Analysen des über Ätzkalk bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparates lieferten uns folgende Zahlen:

33. 0.1756 g Substanz:	0.0526 g Ru.
34. 0.2140 g „	0.0635 g Ru.
35. 0.1001 g „	0.0300 g Ru.
36. 0.2731 g „	0.0809 g Ru.
37. 0.2595 g „	0.4273 g AgBr.
38. 0.2140 g „	0.3511 g AgBr.

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{Br}_6$ :

29.83% Ru  
70.17% Br

Gefunden:

33. 29.95% Ru	34. 29.62% Ru
35. 29.96% Ru	36. 29.62% Ru
37. 70.07% Br	38. 69.82% Br.

Das Rutheniumsesequibromid spaltet bei dem Erhitzen Brom ab, ohne ein wohlcharakterisiertes Zwischenprodukt zu bilden; seine wässerige Lösung zersetzt sich bei längerem Stehen und rascher beim Erhitzen unter Abscheidung eines schwarzgefärbten Niederschlages.

Reagenzien gegenüber zeigen die Lösungen des Sesquibromids die gleichen Eigenschaften, wie die des Sesquichlorids; vor allen Dingen ist zu erwähnen, dafs durch Schwefelwasserstoff ebenfalls Schwefelruthenium gefällt wird, während die überstehende Flüssigkeit eine grüne Farbe annimmt.

Von dem Rutheniumsesequibromid haben wir folgende Doppelsalze dargestellt:

Rutheniumsesequibromid-Kaliumbromid,  $\text{Ru}_2\text{Br}_6 \cdot 4\text{KBr}$ , wird durch Vermischen von konzentrierten Lösungen der beiden Komponenten in Gestalt kleiner, braungefärbter Kristalle erhalten, die in kaltem Wasser nur ziemlich schwer, in heißem Wasser dagegen leicht mit prächtig roter Farbe löslich sind und von 70%igem Alkohol, sowie in einer konzentrierten wässrigen Ammoniumbromidlösung absolut unlöslich sind.

Die Analyse der Substanz, deren wässrige Lösung bei anhaltendem Kochen unter Abscheidung eines schwarzgefärbten Niederschlages entfärbt wird, lieferte folgende Zahlen:

39. 0.1186 g Substanz: 0.0207 g Ru.  
40. 0.1186 g „ 0.0342 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{Br}_6 \cdot 4\text{KBr}$ :

17.54% Ru  
13.45% K

Gefunden:

39. 17.45% Ru  
40. 12.95% K.

Rutheniumsesequibromid-Ammoniumbromid,  $\text{Ru}_2\text{Br}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$ , wird bei dem Einengen der gemischten Lösungen in Form kleiner, dunkelbraungefärbter Kristalle erhalten, mit mäßig verdünntem Alkohol ausgewaschen und im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

41. 0.3012 g Substanz: 0.0567 g Ru.  
42. 0.0530 g „ 0.0101 g Ru.

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{Br}_6 \cdot 4\text{NH}_4\text{Br}$ :

18.90% Ru

Gefunden:

41. 18.84% Ru 42. 19.06% Ru.

Rutheniumsesequibromid-Rubidiumbromid,  $\text{Ru}_2\text{Br}_6 \cdot 4\text{RbBr}$ , erhielten wir bei dem Vermischen der konzentrierten Lösungen als mikrokristallinisches, dunkelbraungefärbtes Produkt, welches in Alkohol nicht löslich, von kaltem Wasser schwer und von heißem Wasser leicht mit himbeerroter Farbe aufgenommen wurde und folgende Analysenzahlen lieferte:



43. 0.3578 g Substanz: 0.0556 g Ru.  
 44. 0.3578 g „ 0.1399 g  $\text{Rb}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für $\text{Ru}_2\text{Br}_6 \cdot 4\text{RbBr}$ :	Gefunden:
15.12% Ru	43. 15.53% Ru
25.33% Br	44. 25.02% Br.

Rutheniumsesequibromid-Cäsiumbromid,  $\text{Ru}_2\text{Br}_6 \cdot 4\text{CsBr}$ , stellt ebenfalls sehr kleine, dunkelbraungefärbte Kristalle dar, die in heißem Wasser mit himbeerroter Farbe löslich sind und uns folgende Resultate ergaben:

45. 0.3720 g Substanz: 0.0502 g Ru.  
 46. 0.3720 g „ 0.1725 g  $\text{Cs}_2\text{SO}_4$ .

Berechnet für $\text{Ru}_2\text{Br}_6 \cdot 4\text{CsBr}$ :	Gefunden:
13.25% Ru	45. 13.39% Ru
34.65% Cs	46. 34.13% Cs.

#### V. Das Rutheniumsesequijodid

ist anscheinend von CLAUS<sup>1</sup> schon beobachtet worden.

Zur Gewinnung dieses Produktes kochten wir eine frisch bereitete Rutheniumsesequichloridlösung mit Jodkaliumlösung und erhielten einen amorphen, sehr feinen, schwarzgefärbten Niederschlag, welcher sowohl in Wasser, als auch in Jodkalium und in Alkohol unlöslich ist.

Das zunächst mit verdünnter Jodkaliumlösung und dann mit Wasser quantitativ ausgewaschene Pulver ist nach dem Trocknen im Exsikkator nicht hygroskopisch; beim Erhitzen spaltet es sich die gesamte Menge Jod ab.<sup>1</sup>

Die Analysen ergaben folgende, auf  $\text{Ru}_2\text{J}_6$  stimmende Zahlen:

47. 0.1205 g Substanz: 0.0255 g Ru.  
 48. 0.1176 g „ 0.0244 g Ru.  
 49. 0.1036 g „ 0.0217 g Ru.  
 50. 0.2230 g „ 0.3251 g AgJ.  
 51. 0.1176 g „ 0.1715 g AgJ.

<sup>1</sup> Eine typische, nur dem Rutheniumsesequijodid zukommende Eigenschaft haben wir noch in seinem Verhalten gegen konzentriertes Ammoniak entdeckt; in letzterem ist nämlich das Jodid mit prächtig blaustichig roter Farbe löslich, während die beiden anderen Halogenverbindungen durch Ammoniak bekanntlich zum größten Teile zersetzt werden.

Wir behalten uns das Studium dieser interessanten Reaktion vor.

Ber. f. $\text{Ru}_2\text{J}_6$ :		Gefunden:	
21.07% Ru	47. 21.32% Ru	48. 20.75% Ru	49. 20.94% Ru
78.93% J	50. 78.70% J	51. 78.80% J	

# VI. Über die Ammoniak-Additionsprodukte der Rutheniumhalogenverbindungen.

JOLY<sup>1</sup> hat gefunden, daß trockenes Ammoniakgas von Rutheniums sesquichlorid absorbiert wird und daß sich hierbei eine additionelle Verbindung  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{NH}_3$  bildet, welche sich mit prächtig roter Farbe in Wasser und Ammoniak löst.

Hierdurch wurden wir veranlaßt, die von uns dargestellten Brom- und Jodderivate des Rutheniums auf ihr Verhalten gegen gasförmiges Ammoniak zu prüfen.

Als wir das in Porzellanschiffchen befindliche Rutheniums sesquibromid resp. -Jodid längere Zeit der Einwirkung eines sorgfältig getrockneten Ammoniakstromes bei gewöhnlicher Temperatur überließen, bemerkten wir schon an der Volumenvergrößerung der Substanzen, daß sie sichtlich Ammoniak aufnahmen; wir ließen die Präparate unter mehrmaligem Zerreiben ca. 4 Stunden im Ammoniakstrom, und bewahrten sie schließlicb einen Tag im Exsikkator über Schwefelsäure auf.

Bei der Analyse der Reaktionsprodukte erhielten wir folgende Zahlen:

## 1. Ammoniakadditionsprodukt aus Rutheniums sesquibromid.

52. 0.0820 g Substanz:	0.0205 g Ru.
53. 0.1514 g „	0.0378 g Ru.
54. 0.2124 g „	0.2964 g AgBr.
55. 0.1528 g „	0.2142 g AgBr.
56. 0.1254 g „	13.9 ccm N (15° C.; 739 mm B.).

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{Br}_6 \cdot 7\text{NH}_3$ :

Gefunden:	
25.34% Ru	52. 25.00% Ru 53. 24.97% Ru
59.74% Br	54. 59.39% Br 55. 59.66% Br
12.21% N	56. 11.9% N.

## 2. Ammoniakadditionsprodukt aus Rutheniums sesquijodid.

57. 0.2381 g Substanz:	0.0451 g Ru.
58. 0.1327 g „	0.0248 g Ru.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 115, 1299.

59.	0.1586 g	Substanz:	0.2040 g	AgJ.
60.	0.1612 g	„	0.2074 g	AgJ.
61.	0.1551 g	„	12.5 ccm	N (15° C.; 741 mm B.).
62.	0.2381 g	„	20.6 ccm	N (25° C.; 742 mm B.).

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{J}_6 \cdot 7\text{NH}_3$ :

18.78% Ru

70.20% J

9.04% N

Gefunden:

57. 18.94% Ru    58. 18.68% Ru

59. 69.84% J    60. 69.90% J

61. 9.20% N    62. 9.40% N.

Durch diese Analysen sind also die Formeln  $\text{Ru}_2\text{Br}_6 \cdot 7\text{NH}_3$  und  $\text{Ru}_2\text{J}_6 \cdot 7\text{NH}_3$  für diese Produkte erwiesen.

Was nun noch die Eigenschaften dieser Substanzen anbetrifft, so ist zu erwähnen, daß das Bromderivat sich mit intensiv roter, das Jodderivat mit schön blauvioletter Farbe bei gelindem Erwärmen in Wasser und Ammoniak auflösen, während sie in Alkohol unlöslich sind.

Durch Schwefelwasserstoff wird nach ungefähr  $\frac{1}{4}$  Stunde das gesamte Ruthenium in Gestalt eines schwarzgefärbten, schwefelhaltigen Niederschlages ausgefällt; Schwefelammonium dagegen färbt bei gewöhnlicher Temperatur die Lösungen smaragdgrün und scheidet erst bei dem Erwärmen unvollständig einen aus Ruthenium und Schwefel bestehenden Niederschlag aus.

### Zusammenfassung der Resultate.

Die vorliegende Untersuchung hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Es wurden die zur Darstellung von chemisch reinem Ruthenium und die zur Analyse dienenden Methoden beschrieben.

2. Durch Erhitzen von Ruthenium im Chlorstrome konnte das von CLAUS beschriebene Rutheniumchlorür nicht erhalten werden.

3. Ebensowenig konnte die Existenz einer wasserhaltigen Modifikation des Rutheniumchlorürs einwandfrei nachgewiesen werden.

4. Das Rutheniums sesquichlorid wird am besten durch Eindampfen einer Lösung von Rutheniumtetroxyd mit Salzsäure gewonnen und bildet Doppelsalze der allgemeinen Formel  $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{MeCl}$ .

5. Die Frage nach der Existenz des Rutheniumtetrachlorids konnte nicht bejaht werden.



6. Durch Erhitzen von Ruthenium im Bromstrome gelang es nicht, eine chemische Verbindung zu erhalten.

7. Das Rutheniumsesquibromid kann auf drei verschiedenen Wegen — am besten durch Eindampfen einer wässerigen Lösung des Rutheniumtetroxyds mit Bromwasserstoffsäure — dargestellt werden; es bildet Doppelsalze von der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Ru}_2\text{Br}_6 \cdot 4\text{MeBr}$ .

8. Das Rutheniumsesquijodid wird durch Umsetzung zwischen Kaliumjodid und Rutheniumsesquichlorid erhalten; es ist zur Bildung von Doppelsalzen nicht befähigt.

9. Die Rutheniumhalogenverbindungen sind dadurch ausgezeichnet, daß sie Ammoniakgas absorbieren und Additionsprodukte der allgemeinen Formel  $\text{Ru}_2\text{X}_6 \cdot 7\text{NH}_3$  liefern.

*Erlangen, Chem. Laboratorium der Kgl. Universität, August 1904.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1905.

Am 15. April 1905 starb in seinem  
einundfünfzigsten Lebensjahre

## **Augusto Piccini**

Dr. phil.

Professor der pharmazeutischen Chemie  
am R. Istituto superiore in Florenz.

Am 15. April 1905

in der

Augusto Piccini

Dr. phil.

Professor der pharmazeutischen Chemie  
an der Universität zu Bonn



## Die Sulfate der Zirkonerde.

Von  
OTTO HAUSER.

Mit 2 Figuren im Text.

### I. Mitteilung.

Bei der Untersuchung der hydrolytischen Dissoziation der Zirkonsalze wurde ich speziell auf die Zirkonsulfate aufmerksam. Es zeigte sich, daß die bisherigen Angaben über diese in nahezu allen Punkten, sowohl bezüglich der Lösungen wie der festen Salze sehr wesentlich zu modifizieren und zu ergänzen sind. Zu diesem Zweck wurden mehrere Versuchsreihen unternommen, von denen die erste hier folgt.

Da die Angaben der Handbücher über den fraglichen Gegenstand ungenau sind, gebe ich zunächst eine erschöpfende Zusammenstellung des bisherigen experimentellen Materials an der Hand der Originalliteratur.

§ 1. In seiner bekannten grundlegenden Arbeit:<sup>1</sup> Untersuchungen über die Flußspatsäure und deren merkwürdigste Verbindungen, in der er zum ersten Male die Darstellung und Analyse einer großen Anzahl von Verbindungen des Zirkons und anderer selteneren Elemente beschrieb, hat BERZELIUS sich auch sehr eingehend mit einigen Schwefelsäureverbindungen der Zirkonerde beschäftigt. Da seine Angaben die ersten über den fraglichen Gegenstand sind, soll sich hier die nach den einzelnen beschriebenen Verbindungen geordnete Besprechungen an sie anschließen.

Zunächst (l. c. S. 138) stellte BERZELIUS fest, daß Zirkonerde beim Abrauchen mit einer ausreichenden Menge konzentrierter oder

<sup>1</sup> *Pogg. Ann.* 4 (1825), 117.

verdünnter Schwefelsäure ein Sulfat normaler Zusammensetzung bildet, das wir heute als neutrales wasserfreies Sulfat  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  formulieren und erkannte auch dessen wesentlichste Eigenschaften: Beständigkeit bis zu dunkler Rotglut, Zersetzbarkeit durch Temperatursteigerung darüber hinaus, seine große Löslichkeit in Wasser usw. vollständig richtig, ohne jedoch genauere zahlenmäßige Angaben der einzelnen Eigenschaften zu machen. Mit dem Verhalten des neutralen Sulfats bei höheren Temperaturen beschäftigten sich dann späterhin noch MATS WEIBULL<sup>1</sup> und BAILEY<sup>2</sup>, jedoch interessieren die Angaben dieser Autoren, die sie mittels ungenügender Methoden und unter Übersehung wesentlicher Umstände erhalten haben, in dem vorliegenden Zusammenhange nicht weiter. Ferner bemerkte BERZELIUS (l. c. S. 138), daß das Sulfat aus einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung besser kristallisiert als aus reinem Wasser; die Zusammensetzung der Kristalle hat er jedoch nicht ermittelt. Man findet vielfach in der Handbuch-Literatur<sup>3</sup> die Angabe, daß diese Kristalle schmelzen und sich beim Erhitzen aufblähen sollen, unter Berufung auf BERZELIUS. In der Tat findet sich eine entsprechende Notiz weder bei BERZELIUS noch sonst irgendwo in der Originalliteratur. Vielmehr bezieht sich eine ähnliche Angabe von BERZELIUS auf die gleichfalls von ihm hergestellte Verbindung  $\text{ZrOSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (l. c. S. 139). Er selbst aber hat augenscheinlich die beiden Substanzen später verwechselt<sup>4</sup> und hierauf geht wohl auch der Irrtum der späteren zurück. Die Zusammensetzung des neutralen Hydrats wurde in der Folge von PAYKULL<sup>5</sup> als  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ermittelt und von MATS WEIBULL<sup>6</sup> bestätigt, welcher letzterer auch die Kristalle messen und ihre Zugehörigkeit zum rhombischen System feststellen konnte. Genaueren Angaben über die Lösungs- und Bildungsverhältnisse, sowie über die an sich mögliche Existenz weiterer Hydrate begegnen wir nicht.

§ 2. Wie schon eingangs erwähnt, sind wir besonders ungenügend unterrichtet über das Verhalten von wässerigen Zirkonsulfatlösungen. Zwar finden sich zahlreiche Literaturstellen mit An-

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1877, 1394.

<sup>2</sup> *Chem. News* 60, 17.

<sup>3</sup> Z. B.: GMELIN-KRAUT, 6. Aufl., Bd. II, 1, S. 705; ROSCOE-SCHORLEMMER, 3. Aufl., I, S. 832.

<sup>4</sup> BERZELIUS-WÖHLER, Handbuch, 3. Aufl., II. Bd., S. 355.

<sup>5</sup> PAYKULL, *Oefversigte af Svenska Akadem. Förhandl.* 1873.

<sup>6</sup> MATS WEIBULL, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 1884, 1397.



gaben über eine Zersetzung derselben unter Abscheidung unlöslicher Produkte. Dieselben sind jedoch bezüglich der allernotwendigsten Daten — Temperatur, Konzentration der in Betracht kommenden Lösung, Art der Niederschläge usw. — so mangelhaft, daß es sich erübrigt, weiter auf sie einzugehen. Eine Ausnahme machen nur einige Angaben von H. ROSE. Zunächst findet sich in der bekannten Abhandlung desselben „Über den Einfluß des Wassers bei chemischen Zersetzungen“,<sup>1</sup> in der zum ersten Male der hydrolytische Einfluß des Wassers auf die Metallsalze klar auseinander gesetzt wurde eine kurze Notiz, daß Zirkonsalze, speziell Zirkonsulfat, durch Kochen ihrer wässerigen Lösung als Hydroxyde abgeschieden würden. Weiter ausgeführt ist das dann in seinem Handbuch der analytischen Chemie:<sup>2</sup> Die Lösungen von Zirkonsulfat werden — jedoch erst von einem gewissen Verdünnungsgrad ab — beim Kochen gefällt. Sehr stark verdünnte Lösungen werden schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur opalisierend und setzen langsam Zirkonerdehydrat ab. In beiden Fällen, beim Kochen wie nach sehr langem Stehen bei Zimmertemperatur, soll die Ausfällung eine vollständige sein. Wir werden späterhin sehen, inwieweit diese Angaben zutreffen.

§ 3. Es muß hervorgehoben werden, daß nach Ansicht von ROSE die Einwirkung des Wassers auf Zirkonsulfat direkt zu Zirkonerde und nicht zu basischen Sulfaten führt. Dagegen waren solche schon früher auf anderem Wege erhalten worden. BERZELIUS hatte (l. c.) Zirkonsulfatlösungen mit Alkohol versetzt und hierbei das Entstehen eines unlöslichen Niederschlages beobachtet, während sonst die in Wasser löslichen Zirkonsalze, wie das Chlorid, Nitrat usw., auch in Alkohol leicht löslich sind. Diesem Niederschlag kam, wenn er mit Wasser ausgewaschen war, die Formel  $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$ ,<sup>3</sup> wasserfrei berechnet, zu. ENDEMANN<sup>4</sup> fand für den gleichfalls mit Alkohol erhaltenen, jedoch statt mit Wasser mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlag das Molekularverhältnis  $7\text{ZrO}_2 : 6\text{SO}_3$  und neben diesen Bestandteilen eine nicht näher bestimmte Menge Wasser in Alkohol. Dagegen bestätigte PAYKULL<sup>5</sup> den Befund von BERZELIUS.

<sup>1</sup> ROSE, *Pogg. Ann.* 83, 148.

<sup>2</sup> ROSE-FINKENER, *Handbuch*, 6. Aufl., S. 460.

<sup>3</sup> Auf moderne Atomgewichte berechnet.

<sup>4</sup> ENDEMANN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 11, 219.

<sup>5</sup> PAYKULL, *Oefversigte af Svenska Akadem. Förhandl.* 1870.



Außer diesem unlöslichen stellte BERZELIUS noch ein zweites vermeintliches basisches Sulfat her, das sich in wenig Wasser unzersetzt lösen sollte. Er machte nämlich die Bemerkung, daß Zirkonsulfatlösungen reichlich Zirkonhydroxyd aufnehmen und zwar ein Molekül Sulfat annähernd ein Molekül Hydroxyd, so daß in den entstandenen Lösungen  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SO}_3$  ungefähr im Molekularverhältnis 1:1 vorhanden sind. Eine kristallisierte Substanz dieser Zusammensetzung konnte BERZELIUS jedoch nicht erhalten. Die Lösungen trocknen vielmehr zu gummiartigen Massen ein, die sich in Wasser wieder lösen, und die beim Erhitzen schmelzen und sich dann wie Alaun aufblähen. Mit viel Wasser soll sich das noch basischere Salz  $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$  abscheiden.

Diese Angaben von BERZELIUS wurden von PAYKULL bestätigt. Auch er fand, daß die Menge Zirkonhydroxyd, die 1 Molekül Zirkonsulfat in wässriger Lösung aufzunehmen vermag, 1 Molekül beträgt, und daß solche Lösungen beim Verdünnen mit Wasser das auch durch Alkoholfällung erhaltene Salz  $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  absetzen.

Durch Konzentrieren der Lösungen von Zirkonhydroxyd in Zirkonsulfatlösungen will er weiterhin kristallisierte basische Salze von der Zusammensetzung  $3\text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  und weiterhin  $3\text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  erhalten haben. Leider macht er jedoch keinerlei nähere Angaben über die Konzentration der betreffenden Lösungen und über die Versuchstemperatur. Nach seiner eigenen Angabe hat PAYKULL mit einer Lösung von solchem Sättigungsgrade an  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , als der Formel  $\text{ZrOSO}_4$  entspricht, gearbeitet. Aus eben dieser Lösung soll man aber, wie er vorher angibt, das gummiartige Salz obiger Zusammensetzung erhalten, und zwar gleichfalls durch Eindampfen. Wie sich von diesem Vorgang die Wege unterscheiden, die zu den Salzen  $3\text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SO}_3$  und  $6\text{ZrO}_2 \cdot 7\text{SO}_3$  führen, gibt er nicht an. Wie man sieht, sind die Resultate PAYKULLS sehr wenig überzeugend und man muß es sehr auffallend finden, daß aus der Lösung eines so stark basischen Salzes, wie es das angebliche  $\text{ZrOSO}_4$  ist, sich so viel schwächer basische wie  $3\text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SO}_3$  und  $6\text{ZrO}_2 \cdot 7\text{SO}_3$  abscheiden sollen, obgleich das Lösungsmittel zugestandenermaßen einen zersetzenden Einfluß in der Richtung auf diese basischen Salze ausübt, wie er sich in der Abscheidung der Verbindung  $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  durch Wasserzusatz kundgibt.

§ 4. Saure Sulfate der Zirkonerde sind bislang nicht beschrieben worden. Anscheinend durch ein Versehen sind die zuletzt

beschriebenen basischen Salze PAYKULLS in DAMMERS Handbuch II., 1, S. 621 als saure Salze aufgeführt. Leider ist dieser Irrtum auch vielfach in die weitere Literatur übergegangen, obgleich sich aus der im DAMMER gegebenen Formulierung ohne weiteres ergibt, daß es sich unmöglich um saure Salze handeln kann.

§ 5. Zur besseren Übersicht stellen wir hier nochmals die bisher beschriebenen, aus wässriger Lösung erhaltenen Zirkonsulfate in der Reihenfolge ihrer Basizität zusammen.

Formel	Verhältnis $\text{ZrO}_2 : \text{SO}_3$	Eigenschaften
1. $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1 : 2	l. lösl. i. W., krist., rhomb.
2. $3\text{ZrO}_2 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	1 : 1.333 ..	löslich i. W., kristallisiert
3. $6\text{ZrO}_2 \cdot 7\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	1 : 1.106 ..	„ „ „
4. $\text{ZrO}_2\text{SO}_3$	1 : 1	l. löslich i. W., amorph
5. $7\text{ZrO}_2 \cdot 6\text{SO}_3$	1 : 0.855 ..	unlöslich i. W., ?
6. $3\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$	1 : 0.666 ..	„ „ ?

Wie aus den obigen Darlegungen wohl einwandfrei hervorgeht, ist es völlig unmöglich, aus den Angaben der Literatur ein einigermaßen befriedigendes Bild des genetischen Zusammenhanges zwischen diesen angeblichen Salzen und ihrer wichtigsten Eigenschaften zu erhalten.

## II. Über die Stöchiometrie des Systems.

$\text{ZrO}_2 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$ .

§ 6. Als durch die bisherige Literatur sichergestellte Tatsache konnte gelten, daß ein starker hydrolytischer Einfluß des Wassers auf Zirkonsulfatlösungen vorhanden ist — die Lösungen reagieren stark sauer —, daß jedoch durch denselben direkt bei gewöhnlicher Temperatur basische Salze nicht ausgeschieden würden, sondern erst bei Kochhitze eine Abscheidung von Zirkonerdehydrat erfolge. (ROSE.)<sup>1</sup>

Einige bezügliche Versuche, die ich bei verschiedenen Temperaturen anstellte, zeigten jedoch, daß dies völlig falsch ist.<sup>2</sup> Wässrige Zirkonsulfatlösungen bestimmter Konzentration und be-

<sup>1</sup> l. c. S. 148.

<sup>2</sup> Eine vorläufige Mitteilung hierüber ist bereits früher erschienen (vergl. Ber., einige Daten derselben sind in der vorliegenden Abhandlung durch genauere ersetzt.



stimmter Temperatur werden unter Abscheidung sehr gut kristallisierter charakteristischer Niederschläge hydrolysiert. Unter geeigneten Bedingungen ist die Ausscheidung so weitgehend, daß man in ihr ein sehr bequemes Mittel zur absoluten Reinigung der Zirkonerde hat, womit bekanntlich große Schwierigkeiten verknüpft sind. Wegen dieser Bedeutung der Reaktion wurde ihr Verlauf bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen eingehend untersucht. Die betreffenden Versuche mögen im nachstehenden zunächst beschrieben werden.

### Methode der Untersuchung.

§ 9. Durch zahlreiche Vorversuche, die unter sich wenig übereinstimmende Resultate lieferten, wurde die Notwendigkeit dargetan, die Methoden der Löslichkeitsuntersuchung insofern zu modifizieren, als den Lösungen mehrere Tage und eventuell Wochen zur Gleichgewichtseinstellung Zeit gelassen wurde. Die erforderliche Temperaturkonstanz wurde in besonders sorgfältig konstruierten Thermostaten beschafft, die bei der über ein Jahr ausgedehnten Beobachtungszeit die Temperatur bis auf  $\frac{2}{10}^{\circ}$  konstant hielten bei wechselnder Außentemperatur.

Die Füllung geschah mit einem Gemisch aus 1 Vol. Teil Glyzerin und 2 Vol. Teile Wasser, das mit einer dünnen Schicht Paraffinöl überdeckt war. So beschickt sind die Thermostaten auch bei Temperaturen über  $60^{\circ}$  wochenlang ununterbrochen zu verwenden, ohne daß Nachfüllen erforderlich würde.

§ 8. Die zu den Versuchen benutzte Zirkonerde war teils aus Zirkon von North-Carolina und von Miask gewonnen, teils auch Handelspräparat. In allen Fällen wurde sie in der Form des Sulfats zweimal aus konzentrierter Kaliumsulfatlösung umkristallisiert.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Aufser dieser Methode eignet sich in hohem Grade zur Reinigung der Zirkonerde und speziell zu ihrer Befreiung von Eisen die bekannte Methode von BERZELIUS in der von WEDEKIND angegebenen Modifikation. Nach derselben wird das Eisen aus der ammoniakalisch weinsauren Lösung der Substanz durch Schwefelammonium entfernt und alsdann die Zirkonerde durch Wasserstoffsperoxyd abgeschieden. Zur Erlangung guter Ausbeute muß bei einem ständigen Überschuß an Wasserstoffsperoxyd und reichlichem Ammoniakgehalt gearbeitet werden. Das ausgefällte Superoxyd wirkt nämlich unter Selbstersetzung auf das Wasserstoffsperoxyd ein, so daß es vorkommen kann, daß bei hinreichend langem Stehen schließlich der ganze Niederschlag durch die alkalische Weinsäure wieder in Lösung gebracht wird. Bei Anwendung eines genügenden Überschusses von Wasserstoffsperoxyd ist die Fällung nahezu quantitativ (96—97 % nach meinen



Wie hier schon vorweggenommen werden möge, erwies sich so gereinigte Zirkonerde bei Fraktionierungsversuchen, die an anderer Stelle werden beschrieben werden, als völlig einheitlich. In den meisten Fällen kam für die Versuche das Sulfat Anhydrid  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  zur Verwendung. Man erhält dasselbe bekanntlich durch Abrauchen von Zirkonerde, die zweckmässig vorher etwas angefeuchtet ist, mit konzentrierter Schwefelsäure und entfernt dann die überschüssige Schwefelsäure durch längeres Erhitzen auf  $360\text{--}380^\circ$ . Die letzten Spuren derselben entweichen nur sehr schwer, etwa nach 8—10 stündigem Erhitzen auf genannter Temperatur. Zu beachten ist dabei, dass diese Operation so vorgenommen werden muss, dass die Substanz gegen die Flammengase vollständig geschützt ist. Wasserdampf zersetzt nämlich Zirkonsulfat bei dieser Temperatur sehr merklich unter Bildung eines löslichen basischen Sulfats, was von den früheren Beobachtern immer übersehen worden ist. Die Anwesenheit desselben kann die Versuchsergebnisse erheblich entstellen. Ich habe mich zur Darstellung des Sulfats eines Trockenkastens aus Asbest bedient, der auf einem Verbrennungsofen Platz fand. In demselben war ein Glasrohr von ca. 8 cm Durchmesser eingebaut, welches flache Platinschälchen mit dem zu erhitzenden Sulfat aufnahm. Durch das Glasrohr wurde ein getrockneter Luftstrom geschickt. Die erforderliche Temperatur liess sich durch Regulieren der Flammenhöhe leicht einstellen und auf ca.  $\pm 5^\circ$  konstant erhalten, was für den vorliegenden Zweck völlig genügt. Sie wurde mittels eines Platinrhodiumthermoelements häufig kontrolliert.

§ 9. Um die Übersicht über den nachstehenden Teil der Arbeit zu erleichtern, gebe ich zunächst eine knappe Zusammenfassung über das Verhalten wässriger Zirkonsulfatlösungen bei gewöhnlicher Temperatur, wie sich dasselbe nach meinen Versuchen darstellt. Neutrales wasserfreies Zirkonsulfat,  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ , wird von Wasser in grosser Menge und unter starker Erwärmung aufgenommen. Die Wärmeentwicklung fällt auf Rechnung der Hydratation  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \rightarrow \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Die Auflösung an sich verläuft nahezu ohne Wärmetönung. Hinreichend konzentrierte Lösungen sind unzersetzt haltbar, von einer bestimmten Verdünnung an scheiden sie ein basisches Salz  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  ab. Der Grad der Ver-

Versuchen). Es ist zu bemerken, dass die Methode auch zur Abscheidung einer Reihe anderer superoxydbildender Elemente aus ihren ammoniakalischen Lösungen in Weinsäure oder anderen organischen Oxysäuren dienen kann, insbesondere auch des Thoriums aus der ammoniakalischen Citratlösung.

dünnung, bei der diese Abscheidung eben eintritt, ist von der Temperatur abhängig und zwar so, daß mit steigender Temperatur immer stärkere Verdünnung nötig ist, um dieselbe zu bewirken. Schließlich tritt sie auch bei der stärksten Verdünnung nicht mehr ein. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist sehr gering und nimmt mit sinkender Temperatur sehr stark ab, so daß Temperaturen in der Nähe von 40° sich am besten zu ihrem Studium eignen.

Exakte Arbeiten über die Bildung basischer Salze durch den hydrolytischen Einfluß des Wassers liegen bis jetzt nur in sehr geringer Anzahl vor. Es sind das die Arbeiten von VAN BEMMELEN-RUTTEN<sup>1</sup> über Wismutnitrate, von HOITSEMA<sup>2</sup> über das Turpethum minerale und von VAN BEMMELEN<sup>3</sup> über Antimonchloride. In allen diesen Fällen ist das betreffende neutrale Salz in Berührung mit Wasser nicht stabil, bildet also auch keine Lösungen ohne Zusatz freier Säure. Hierdurch sind sie von dem hier untersuchten prinzipiell unterschieden.

§ 10. Wir gehen nun über zur Beschreibung der Versuche selbst. Dieselben wurden im allgemeinen so ausgeführt, daß gewogene Mengen von, wie oben angegeben bereitetem Zirkonsulfat abgewogen und mit gleichfalls gewogenen Mengen Wasser versetzt und in sorgfältig verschlossenen Gefäßen in das Temperaturbad gebracht. Die Zeit zwischen dem Auflösen und der Probeentnahme ist bei jedem einzelnen Versuche vermerkt. Innerhalb dieser Zeit wurden die Lösungen häufig einige Stunden lang im Bade geschüttelt, vor der Probeentnahme aber solange ruhig stehen gelassen, bis sie sich vollständig klar abgesetzt hatten — es macht sonst große Schwierigkeiten, die Proben völlig frei von festem Zirkonsalz zu erhalten. Zur Entnahme der Proben wurde die Flüssigkeit in Pipetten, die mit einer geeigneten Filtriervorrichtung von Watte versehen waren, aufgesaugt, in ein Wägegglas gebracht und genau abgewogen. Wie besondere Versuche zeigten, besitzt Watte ein merkliches, jedoch nicht sehr bedeutendes, spezifisches Adsorptionsvermögen für Zirkonsulfatlösungen, es wurden deshalb stets so große Flüssigkeitsmengen zur Analyse verwendet — > 15 und < 25 g — daß der durch dasselbe bewirkte Fehler neben den anderen Versuchsfehlern verschwindet.

<sup>1</sup> RUTTEN, *Z. anorg. Chem.* 30, 342.

<sup>2</sup> HOITSEMA, *Zeitschr. phys. Chem.* 17, 651.

<sup>3</sup> VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* 33, 273.



Zur Analyse wurde die Lösung mit Ammoniak gefällt, die Zirkonerde als solche und die Schwefelsäure im Filtrat von der Zirkonerde als Baryumsulfat gewogen. Es ist hierbei zu beachten, daß die Fällung der Zirkonerde und namentlich auch ihre Trennung von der Schwefelsäure im allgemeinen kurze Zeit nach dem Versetzen mit überschüssigem Ammoniak keine vollständige ist. Man muß zu diesem Behufe entweder kurze Zeit zum beginnenden Kochen erhitzen, oder aber längere Zeit — ca. 12 Stunden — stehen lassen. Auf keinen Fall ist es angängig, die Säure in Zirkonsulfatlösungen durch Titration mit Kalium- oder Natriumhydroxyd ermitteln zu wollen; mehrfache Versuche haben mich überzeugt, daß ein scharfer Endpunkt nicht zu beobachten ist, weil das gefällte Zirkonhydroxyd einerseits einem geringen Überschufs der Lauge gegenüber hartnäckig Schwefelsäure festhält, andererseits durch seine adsorbierende Wirkung<sup>1</sup> auf Alkalihydroxyd geringe Mengen desselben der Einwirkung auf den Indikator entzieht.

§ 11. Wie schon eingangs betont, ist der Verlauf der Hydrolyse des Zirkonsulfats bei ca. 40° am übersichtlichsten. Ich gebe deshalb hier zunächst die Zusammenstellung einer Versuchsreihe bei 39.5°. Diese Temperatur wurde gewählt, weil bei ihr zum ersten Male das Auftreten des basischen Salzes  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  beobachtet worden war.

(S. Tabelle I, S. 194.)

Das Bild, das diese spezielle Versuchsreihe ergibt, ist durchaus in Übereinstimmung mit den vorstehend dargelegten allgemeinen Gesichtspunkten. Die konzentrierteren Lösungen von Zirkonsulfat bleiben auch bei sehr langem Erhitzen auf die Temperatur von 39.5° völlig klar, während bei einer Konzentration von ungefähr 10.2 Mol  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  auf 1000 Mol Wasser die Abscheidung des basischen Salzes  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  scharf einsetzt und mit fortschreitender Verdünnung rasch zunimmt. Das Gesetz der relativen Vermehrung dieses Niederschlages läßt sich am leichtesten übersehen, wenn man das Molekularverhältnis der in Lösung verbleibenden Zirkonoxyd Menge zu dem gelösten Schwefelsäureanhydrid betrachtet. In Kolonne IV der Tabelle I sind die in Lösung verbleibenden Gramm Mole Zirkonerde und Schwefelsäureanhydrid auf 1000 g Mole Wasser so genau berechnet, als es die Fehlergrenze der Analyse zulieft.

<sup>1</sup> Vergl. auch VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* 13, 111.



Tabelle I.

System  $\text{ZrO}_2 - \text{SO}_3 - 14\text{H}_2\text{O}$ .

Zersetzung  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \longrightarrow 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .

Isotherme für  $39.5^\circ$ .

Nr. des Versuches	I Angew. Menge in g		II Boden- körper	III In 100 g der Flüssigkeit in g		IV Auf 1000 Mol $\text{H}_2\text{O}$ in Mol		V Mol-Ver- hältnis $\text{ZrO}_2 : \text{SO}_3$	VI Zeitdauer der Ein- stellung
	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	$\text{H}_2\text{O}$		$\text{ZrO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SO}_3$		
1	3	8.3	keine Ab- scheidung						11 Tage
2	3	10.0	"						11 "
3	7.65	23.5	"						11 "
4	6.43	34.0	"						10 "
5	3	20	$4\text{ZrO}_2 \cdot$ $3\text{SO}_3 \cdot$ $14\text{H}_2\text{O}$	5.09	7.28	8.5	18.6	1 : 2.18	10 "
6	3	21	"	4.82	7.05	8.0	18.0	1 : 2.25	5 "
7	5.49	43.91	"	4.82	7.01	8.0	17.9	1 : 2.24	12 "
8	3	23	"	4.66	6.83	7.7	17.5	1 : 2.27	5 "
9	3	24	"	3.55	6.03	5.75	15	1 : 2.61	6 "
10	3	25	"	3.06	5.54	4.91	13.65	1 : 2.78	5 "
11	3	25	"	3.05	5.5	4.90	13.60	1 : 2.77	6 "
12	5	50	"	2.34	4.67	3.70	11.3	1 : 3.05	7 "
13	5	60	"	1.92	4.17	3.00	10.0	1 : 3.33	6 "
14	3	40	"	0.99	2.61	1.5	6.1	1 : 4.07	120 Std.
15	3	50	"	1.15	2.92	1.75	6.85	1 : 3.91	90 "
16	5	110	"	0.80	2.15	1.19	5.0	1 : 4.20	192 "
17	7	210	"	0.39	1.13	0.58	2.60	1 : 4.48	8 Tage
18	7	210	"	0.40	1.13	0.59	2.60	1 : 4.40	11 "
19	3	120	"	0.35	1.05	0.52	2.40	1 : 4.61	10 "
20	1	50	"	0.33	1.01	0.51	2.30	1 : 4.51	190 Std.
21	1	60	"	0.20	0.59	0.30	1.35	1 : 4.50	10 Tage
22			"	0.20	0.60	0.31	1.36	1 : 4.40	14 "
23			"	0.19	0.56	0.28	1.28	1 : 4.61	14 "
24	1	120	"	0.14	0.42	0.20	0.95	1 : 4.70	10 "
25	1.5	100	"	0.30	—	—	—	—	10 "
26	1.5	100	"	0.29	—	—	—	—	10 "

In Kolonne V sind die Molekularverhältnisse  $\text{ZrO}_2 : \text{SO}_3$  in den Lösungen angegeben. Die Werte der Kolonne IV sind in als beiliegende Diagramm eingezeichnet; die Schwefelsäuremolkonzentrationen als Abszissen, die Zirkonerdekonzentrationen als Ordinaten. Zur Diskussion dieser Kurve bildet man am besten den Wert

$\Delta \frac{x}{y}$ . Eine Berechnung desselben für die verschiedenen Werte von  $x$  unter Annahme von  $\Delta x \geq 1$  zeigt, daß er von den höheren Werten von  $x$  nach den niederen hin zunächst stark anwächst, dann aber sehr rasch auf nahezu 0 herabsinkt, d. h. für kleine Werte von  $x$  wird  $\Delta x/y$  sehr klein,  $\frac{x}{y}$  nahezu konstant = 4.5. Die Kurve verläuft also in diesem Intervall nahezu gleich der Geraden  $y = \frac{x}{4.5}$ , die

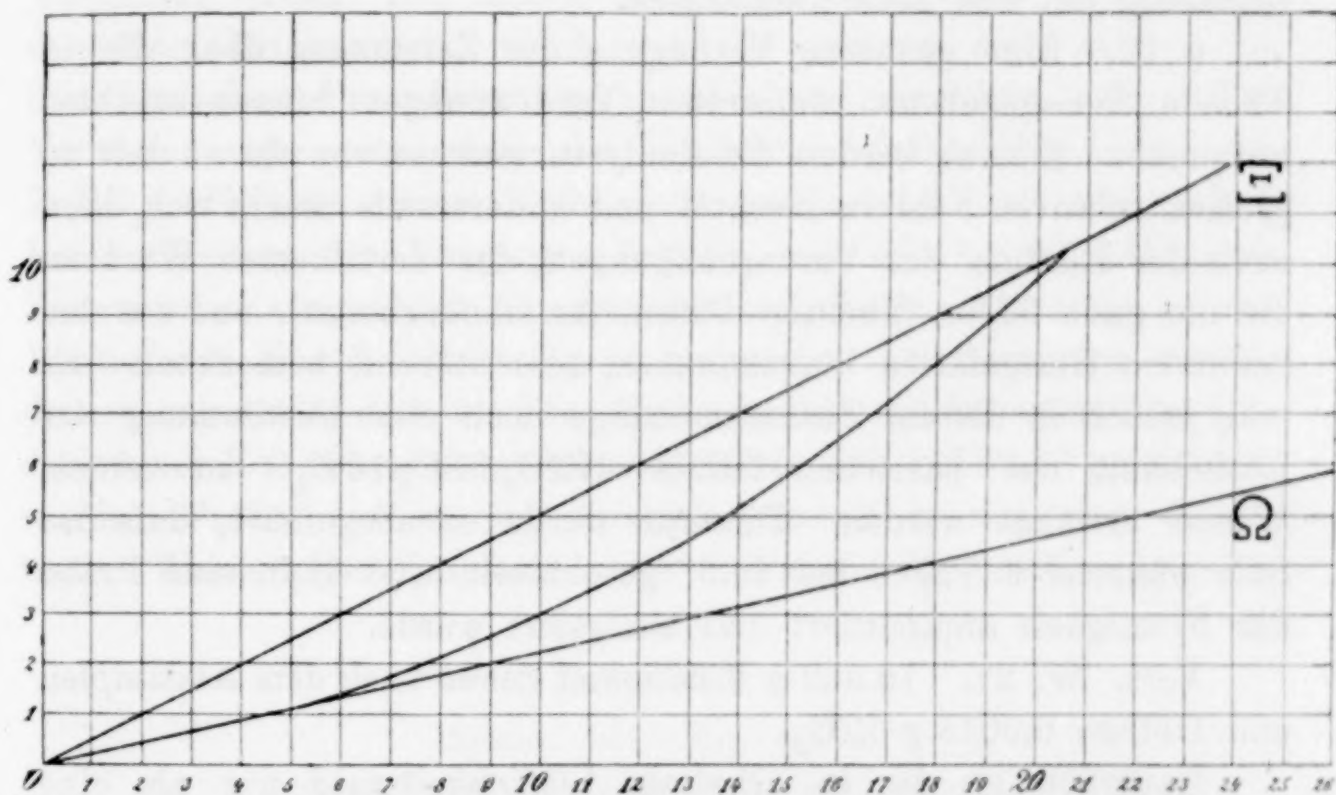


Fig. 1.

in der beiliegenden Darstellung mit  $\Omega$  bezeichnet ist. Für die praktische Verwertung der Reaktion zu präparativen Zwecken ergibt sich daraus einmal, daß von einer bestimmten Verdünnung an, die sich aus der Kurve als zu etwa 4 Moleküle Zirkonsulfatanhydrid auf 1000 Moleküle Wasser oder gleich 1 Gewichtsteil Zirkonsulfatanhydrid auf 10 Gewichtsteile Wasser ergibt, eine weitere Verdünnung die ausgeschiedene Menge basischen Zirkonsulfats nur mehr unwesentlich vermehrt, und weiterhin, daß der Bruchteil der ausgefallten Zirkonerde unter den günstigsten Umständen etwa 66.7 % der als Sulfat aufgelösten beträgt. Dieses durch die oben angeführten und mit möglichster Sorgfalt angestellten speziellen Experimente erlangte Resultat fand seine volle Bestätigung durch eine erhebliche Anzahl von Versuchen, die mit Mengen von jedesmal 100—150 g des

wasserfreien Neutralsalzes zu präparativen Zwecken durchgeführt wurden. In allen Fällen erwies es sich, daß die mit der 15—20-fachen Menge Wassers aufgelösten Portionen Zirkonsulfatanhydrid nach 2—3 tägigem Stehen bei  $39.5^{\circ}$  zu durchschnittlich 66—67 % zersetzt waren. In einigen dieser Fälle habe ich versucht, die Filtrate von den abgeschiedenen basischen Salz durch Verdünnen mit ihrem gleichen Volum Wasser weiter zu zersetzen. Jedoch waren dann immer die neu ausgefällten Mengen des Niederschlags äußerst gering oder aber die Lösungen blieben ganz klar — ganz in Übereinstimmung mit den oben dargelegten.

§ 12. Eine genauere Verfolgung der Zersetzung über die in Tabelle I angegebenen äußersten Verdünnungen hinaus erschien untunlich. Einmal werden die Analysenresultate von da an mit zu großen relativen Fehlern belastet und andererseits macht sich dann auch der Einfluß der Verunreinigungen des destillierten Wassers, die nie ganz fehlen (flüchtige Basen, Ammonkarbonat), und aus den benutzten Glasgefäßen hinzukommen, sehr störend bemerkbar. Es mag jedoch in diesem Zusammenhange noch eine Bestimmung der Löslichkeit des basischen Salzes  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  in reinem Wasser erwähnt werden. Dieselbe wurde so ausgeführt, daß das Salz während 6 Tagen bei  $39.5^{\circ}$  geschüttelt, und dann eine Probe der Flüssigkeit abpipettiert und analysiert wurde.

Vers. Nr. 27. 16.562 g Flüssigkeit gaben nach dem Abdampfen und Glühen 0.0015 g  $\text{ZrO}_2$ .

Natürlich ist die so erhaltene Löslichkeitszahl nur als eine obere Grenze anzusehen; die Löslichkeit des basischen Sulfats  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  ist also jedenfalls  $< 0.009\%$ . Nach dem sechstägigen Behandeln des Salzes mit reinem Wasser war sein mikroskopisches Bild völlig unverändert. Bei  $39.5^{\circ}$  wird also  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  durch Wasser nicht weiter zersetzt. Dieses letztere Resultat ist mit Rücksicht auf einige weiter unten zu behandelnde Erscheinungen von besonderem Interesse.

§ 13. In der Reihe der höchsten experimentell bestimmten

Werte für  $x$  und  $y$  ist  $\frac{\Delta x}{\Delta y} = 0.1$ . Dieser Wert ist für die Verlängerung der Kurve über  $x = 19$  g hinaus benutzt. Der Schnittpunkt dieser Verlängerung mit der die Konzentrationen der unveränderten Lösungen darstellenden Geraden  $\Xi$ , für die  $y = \frac{x}{2}$  ist, gibt die



genaue Konzentration, bei der die Lösungen eben anfangen zersetzt zu werden. Man findet so, daß die Zersetzung bei 10.22 Molekülen Zirkonsulfat auf 1000 Moleküle Wasser oder bei 1 g Zirkonsulfat auf 6.234 g Wasser beginnt. Von den mit genau abgewogenen Mengen angestellten Versuchen ergab Nr. 3 mit 5.28 g Wasser pro 1 g Zirkonsulfat noch keinen, dagegen Nr. 7 mit 7.99 pro 1 g schon reichlichen Niederschlag, was mit obigem hinreichend übereinstimmt.

§ 14. Nach der Feststellung der hydrolytischen Zersetzung des neutralen Zirkonsulfats, wie sie in den in Tabelle I niedergelegten Versuchen erfolgt ist, mußte man sich die Frage vorlegen, ob dieselben Gleichgewichte auch von der anderen Seite her — von den basischen Produkten ausgehend — zu erreichen seien. Der Versuch zeigte nun, daß die Reaktion  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu diesem Ende nicht geeignet ist, daß man jedoch bei Verfolgung des Vorganges  $\text{Zr}(\text{OH})_4 \rightarrow 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  zu Zusammensetzungen der flüssigen Phase gelangt, die sich in den Verlauf der Kurve I befriedigend einpassen. Die Versuche wurden derart angestellt, daß feuchtes Zirkonhydrat mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration während längerer Zeit bei  $39.5^\circ$  geschüttelt wurde. Probeentnahme und Analyse geschah in der oben dargelegten Weise. Die Resultate sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Tabelle II.

System  $\text{ZrO}_2 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .

Reaktion  $\text{Zr}(\text{OH})_4 \rightarrow 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .

Isotherme für  $39.5^\circ$ .

Nr. des Versuches	I	II	III		IV		V	VI
	Konzentrat. d. verwendet Schwefels.	Bodenkörper	In 100 g Lsg. enthalten in g		Auf 1000 Mol $\text{H}_2\text{O}$ in Mol		Mol-Verhältnis $\text{ZrO}_2 : \text{SO}_3$	Zeitdauer der Einstellung
			$\text{ZrO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SO}_2$		
28	$\frac{1}{90}$ norm.	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	—	—	—	—	—	10 Tage
29	$\frac{1}{10}$ „	$\text{Zr}(\text{OH})_4$	—	—	—	—	—	10 „
30	3.07 %	$4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	1.11	3.09	1.7	7.2	4.23	13 „
31	5.0 %	„	2.15	4.36	3.35	10.5	3.13	10 „
32	8.3 %	„	4.59	6.96	7.6	17.7	1 : 2.33	13 „

Abgesehen von der Übereinstimmung mit der Versuchsreihe I, die durch die IV. und V. Kolonne dieser Tabelle genügend dargetan wird, ergibt sich aus ihr noch eine weitere bemerkenswerte

Tatsache. Wir haben oben § 12 gesehen, daß  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  durch Behandeln mit Wasser bei  $39.5^\circ$  nicht weiter zersetzt wird, und daß in Übereinstimmung damit auch bei äußerster Verdünnung der Zirkonsulfatlösungen aus ihnen immer nur dieses Salz ausfällt. Danach mußte man erwarten, daß Zirkonhydroxyd auch durch genügende Mengen noch so verdünnter Schwefelsäure in jenes verwandelt werden müßte. Wie jedoch aus Versuch 28 und 29 hervorgeht, ist dem nicht so. Wenn Zirkonhydroxyd mit sehr verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, geht auch bei langer Versuchsdauer nichts davon in Lösung und das Hydroxyd bleibt seinerseits ganz unverändert. Es liegt hier ein unleugbarer Widerspruch gegen die Theorie vor. Im Zusammenhange damit muß hervorgehoben werden, daß die Einwirkung der stärkeren Säuren in Versuch 30—32 gleichfalls nicht sofort zu dem basischen Salze führt, sondern daß zunächst eine völlige Lösung des Hydroxyds eintritt. Nach einigem Stehen scheidet sich dann das Salz ab.

§ 15. Es bleibt nun noch einiges zu sagen über die Geschwindigkeit, mit der sich die beschriebenen Vorgänge vollziehen. Wie schon betont, bleiben auf  $39.5^\circ$  erhitzte Zirkonsulfatlösungen noch längere Zeit nach dem Auflösen völlig klar, und zwar die verdünntesten 5—6 Stunden, die konzentriertesten, die überhaupt eben noch basisches Salz abzuscheiden imstande sind, ca. 2 Tage. Die Reaktion findet vorzugsweise an der Grenze der festen und flüssigen Phase statt. Der Niederschlag sitzt an den Gefäßswänden fest an. Jedoch ist die Reaktion, wie spezielle Versuche in Platingefäßen zeigten (bei nicht allzugroßer Verdünnung, vergl. § 12), von der chemischen Natur der Gefäßswand unabhängig. Die Zeit, die zur Erreichung des endgültigen Gleichgewichts erforderlich ist, kann für die verdünnten Lösungen mit  $2—2\frac{1}{2}$  für die konzentrierteren mit 5 Tagen wohl ziemlich richtig geschätzt werden. Um völlig sicher zu gehen, wurde bei den genauen Versuchen, wie sie aus Kolonne VI der Tabelle hervorgehen, durchweg viel längere Zeit angewandt. Für die präparative Praxis genügen bei einer Verdünnung von 1 Gew.-Tl. Zirkonsulfat 15 g Wasser 2 Tage vollkommen.

§ 16. Das hier Gesagte gilt für Lösungen von neutralem, entwässertem Zirkonsulfat, die am besten gleich bei  $39.5^\circ$  unter Vermeidung höherer Erwärmung oder aber höchstens unter ganz kurzem Erhitzen hergestellt sind. Es ist nötig, schon hier auf diesen Punkt ganz besonders aufmerksam zu machen, da wir später sehen werden, daß die Eigenschaften der Zirkonsulfatlösungen nament-



lich der verdünnten, sehr wesentlich von ihrer Vorgeschichte abhängen.

§ 17. Noch erheblich träger als in der Richtung  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  (Lösung)  $\longrightarrow 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  (fest) verläuft die Reaktion in der umgekehrten, so daß es bei oberflächlicher Betrachtung den Anschein hat, als vermöge verdünnte Schwefelsäure das basische Sulfat überhaupt nicht wieder aufzulösen. Tatsächlich tritt jedoch die Lösung bei langem Stehen doch ein. Stärkere Schwefelsäuren (ca. 30%) lösen sehr rasch auf.

**Die Änderung der Reaktion  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \longrightarrow 4\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  mit der Temperatur.**

§ 18. Untersucht man das Verhalten wässriger Zirkonsulfatlösungen bei Temperaturen, die höher sind als 39.5°, nach den in dem vorhergehenden Abschnitt dargelegten Methoden, so findet man, daß die Verdünnung, die zum Eintritt der Abscheidung des basischen Salzes erforderlich ist, mit steigender Temperatur immer größer wird, daß der Bruchteil als basisches Salz abgeschiedenen Zirkonsulfats sich immer mehr verringert, bis bei hinreichend hohen Temperaturen auch sehr stark verdünnte Lösungen völlig klar bleiben.

Einige der genaueren Belege gibt die hier folgende Tabelle III.

Tabelle III.

System  $\text{ZrO}_2 - \text{SO}_3 - 14\text{H}_2\text{O}$ .

Reaktion  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \longrightarrow 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ .

Bei Temperaturen über 39.5°.

Nr. des Versuches	I Temperatur in °	II Angewandte Mengen		III In 100 g Lsg. befinden sich g		IV Auf 1000 Mol $\text{H}_2\text{O}$ kommen Mol		V Mol-Verhältnis		VI Bodenkörper	VII Zeitdauer der Einstellung
		$\text{Zr}(\text{O}_4)_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{SO}_3$	$\text{ZrO}$	$\text{SO}_3$		
33	50	3	150	0.53	1.03	0.79	2.35	1	2.97	$4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	6 Tage
34	53.5	1	50	0.71	1.12	1.18	2.56	1	2.17	"	6 "
35	53.5	1.5	105	0.599	0.87	0.89	2.00	1	2.205	"	5 "
36	53.5	1	100	0.39	0.59	0.58	1.33	1	2.29	"	5 "
37	57	1.5	100	0.49	0.72	0.75	1.65	1	2.20	"	5 "
38	62.5	1.5	100	0.62	0.83	0.92	1.90	1	2.06	"	7 "
39	62.5			0.406	0.55	0.60	1.25	1	2.08	"	6 "
40	64.5	1	100	—	—	—	—	—	—	völlig klar	10 "
41	64.5	1	150	—	—	—	—	—	—	sehr schwache Trübung ohne jede Spur vor Kristallisation	10 "



§ 19. Sehr übersichtlich gestalten sich die vorliegenden Verhältnisse, wenn man die (aus den experimentellen Befunden am genauesten bezeichneten) Werte der Kolonne IV wieder graphisch darstellt. In beiliegender Zeichnung II stellt die Gerade  $\Xi$  wieder wie früher die unzersetzten Zirkonsulfatlösungen in Grammmolekülen auf 1000 Grammmoleküle Wasser dar; die Gerade  $\Omega$  mit der Gleichung  $y = \frac{x}{4.5}$  kann nach den Auseinandersetzungen des § 11 für das vorliegende Konzentrationsintervall in ziemlich genauer Annäherung als Isotherme der zersetzten Lösungen bei  $39.5^\circ$  ange-

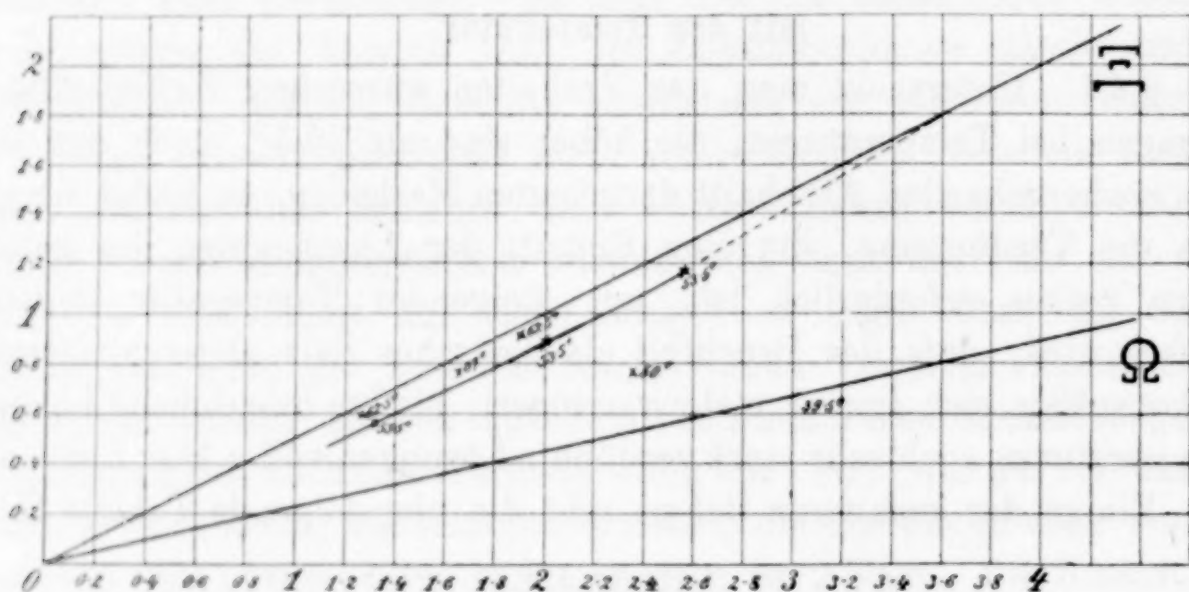


Fig. 2.

nommen werden. Zwischen beiden Geraden müssen sich die in Tabelle III aufgeführten Punkte befinden. Man sieht dann ohne weiteres, daß die zu gleichen Konzentrationen von  $\text{SO}_3$  gehörenden  $\text{ZrO}_2$ -Konzentrationen sich mit steigender Temperatur sehr rasch der Geraden  $\Xi$  nähern, so daß bei  $62.5^\circ$  der Bruchteil des zersetzt abgeschiedenen Zirkonsulfats ein ganz minimaler geworden ist. Zu bemerken ist dabei noch, daß die Änderung der Löslichkeit von  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  in reinem Wasser so gering ist, daß sie auf gewichtanalytischem Wege nicht einmal sicher bestimmt werden kann. Gleichzeitig mit der Verringerung des Grades der Zersetzung findet mit steigender Temperatur natürlich auch noch eine Verschiebung der Konzentrationsgrenze, bei der eben noch Zersetzung eintritt, nach der Seite der verdünnteren Lösungen hin statt. Aus der Versuchsreihe bei  $53.5^\circ$  findet man durch Konstruktion des Schnittpunktes der Isotherme mit der Geraden  $\Xi$  für diese Grenze das Mol.-Verhältnis  $1 \text{Zr}(\text{SO}_4)_2 : 526 \text{H}_2\text{O}$ .

§ 20. Steigert man die Temperatur noch mehr, so tritt naturgemäß die Abscheidung des basischen Salzes überhaupt nicht mehr ein. Die Lösungen bleiben dann auch, wenn sie sehr stark verdünnt werden, vollständig klar. Nach meinen Versuchen ist dieser Punkt bei  $64^{\circ}$  erreicht.

Häufig bemerkt man zwar unmittelbar nach dem Auflösen eine Trübung. Regelmäßig verschwindet jedoch dieselbe nach einiger Zeit, um einer klaren, nunmehr völlig beständigen Lösung Platz zu machen.

§ 21. Bei dieser Temperatur tritt nun eine Erscheinung auf, die die vorliegenden Verhältnisse ganz außerordentlich kompliziert. Stark verdünnte Lösungen, die einige Zeit auf ca.  $64^{\circ}$  (oder auch etwas höhere Temperaturen) erhitzt worden sind, haben die Fähigkeit, bei tieferen Temperaturen das basische Salz  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  zu bilden, völlig verloren. Auch analytisch zeigen solche Lösungen abnorme Erscheinungen.

So z. B. blieb eine Lösung, die mit einem Gehalt von 1 g  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  auf 100 g Wasser während der Zeit von 14 Tagen der Temperatur von  $65^{\circ}$  ausgesetzt gewesen war, auch nach 20tägigem Stehen bei  $39.5^{\circ}$  völlig klar und auch weiteres 3monatiges Stehen bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ( $\pm 18^{\circ}$ ) bewirkte keine Spur von Abscheidung. Ähnliche Erfahrungen wurden mit einer Reihe stark verdünnter Lösungen gemacht, die gleichfalls Temperaturen von über  $65^{\circ}$  während einiger Tage ausgesetzt waren. Die vorerwähnte Lösung gab beim Versetzen mit 30% Wasserstoffsuperoxyd nicht momentan, wie gewöhnliche Zirkonsalzlösungen, den bekannten Niederschlag von Zirkonsuperoxyd, sondern erst nach ca.  $\frac{3}{4}$ stündigem Stehen. Oxalsäure fällte die Lösung nicht, wenn sie in geringer Menge zugesetzt wurde, während sonst allgemein angenommen wird, daß Zirkonsalzlösungen mit nicht überschüssiger Oxalsäure sicher einen Niederschlag von Zirkonoxalat gäbe.<sup>1</sup>

§ 22. Ich habe mir nun zunächst die Frage vorgelegt, ob diese auffallende Erscheinung mit einer Änderung auch des Bodenkörpers der gesättigten Lösung von Zirkonsulfat bei der fraglichen Temperatur verknüpft sei. Wie hier vorweggenommen sein möge noch eingehend begründet werden wird, ist dies keineswegs

<sup>1</sup> Nach Abschluß vorliegender Arbeit hat RÜER, *Z. anorg. Chem.* **42**, 1904, einige ähnliche Beobachtungen an zum Kochen erhitzten Zirkonsulfatlösungen veröffentlicht. Seine daselbst gegebene Erklärung der fraglichen Phänomene muß ich für verfrüht erklären.



der Fall. Wenn konzentrierte oder verdünnte Lösungen von  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  bei Temperaturen über  $65^\circ$  im Thermostaten eingedampft wurden, so ergaben sie, mit viel Wasser aufgenommen und bei  $39.5^\circ$  dige-riert, nach 2—3 Tagen den charakteristischen Niederschlag von  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ . Ja noch mehr, konzentrierte Lösungen mit einem Gehalt von 11.11%  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ , die ca. 15 Tage auf  $65^\circ$  erhitzt worden waren, und dann nach einer Verdünnung mit dem 5fachen Volumen Wasser bei  $39.5^\circ$  stehen gelassen wurden, blieben nicht etwa, wie man aus obigem hätte erwarten sollen, klar, sondern begannen nach ungefähr  $2\frac{1}{2}$  tägigen Stehen einen reichlichen Niederschlag des basischen Salzes zu bilden. Die Bildung des erwähnten in-differenten Zustandes ist also in hohem Grade von der Konzentration der Lösung abhängig. Es muß jedoch besonders hervorgehoben werden, daß der zeitliche Verlauf der Zersetzung von Lösungen, die in konzentriertem Zustande erhitzt worden waren und nach dem Verdünnen mit viel Wasser einer tieferen Temperatur (ca.  $40^\circ$ ) ausgesetzt wurden, ein ganz anderer ist, als bei Lösungen, die un-mittelbar nach ihrer Herstellung aus  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  der Temperatur von  $40^\circ$  ausgesetzt wurden. Stets ist eine bedeutende Verzögerung der Reaktion diesen gegenüber bemerkbar.

§ 23. Das völlig verschiedene Verhalten der auf Temperaturen  $\geq 65^\circ$  erhitzten Zirkonsulfatlösungen, je nachdem sie verdünnt oder konzentriert sind, nötigt zur Vorsicht bezüglich allgemeiner Schlüsse. Es wird dieser Frage eine spezielle eingehende Untersuchung ge-widmet werden. Insbesondere soll auch erörtert werden, ob und inwieweit die Zersetzung bei tieferen Temperaturen durch diese Erscheinung alteriert werde. Jedenfalls kann man sagen, daß in ihr eine der Ursachen der vielfachen Differenzen<sup>1</sup> in den bisherigen Angaben über das analytische Verhalten der Zirkonsulfatlösungen gefunden ist.

§ 24. Wir haben gesehen, daß die Zersetzung des Zirkon-sulfats in wässriger Lösung mit steigender Temperatur graduell stark abnimmt. Daraus ergibt sich die Forderung, daß sie bei tieferen Temperaturen als  $39.5^\circ$  mit abnehmender Temperatur zu-nehme. Nun sinkt mit der Temperatur aber auch die Geschwindig-keit der Reaktion in so außerordentlichem Maße, daß es bisher nicht gelungen ist, der einer exakten Untersuchung entgegenstehen-

<sup>1</sup> Vergl. z. B. bezügl. des Verhaltens gegen  $\text{H}_2\text{O}_2$  die Angaben von BAILEY, PICCINI, CROOKES.



den experimentellen Hindernisse Herr zu werden. Aus meinem zahlreichen Versuchsmaterial mögen nur einige Daten aufgeführt werden, die geeignet sind, den Überblick zu erleichtern.

Es wurden Lösungen hergestellt von Versuch 42: 3.43 g  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  zu 250 ccm Lösung; Versuch 43: 2.73 g  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  zu 150 ccm Lösung unter kurzem Erhitzen.

Nach 14tägigem Stehen bei  $\pm 18^\circ$  in wohlverschlossenen Flaschen enthielt Lösung:

Versuchs-Nr. 42  $0.18\%$   $\text{ZrO}_2 = 32\%$  der anfängl. Menge,

„ „ 43  $0.28\%$   $\text{ZrO}_2 = 35\%$  „ „ „

Nach 3wöchentlichem Stehen bei  $\pm 18^\circ$  Lösung:

Versuchs-Nr. 42  $0.14\%$   $\text{ZrO}_2 = 23.5\%$  der anfängl. Menge,

„ „ 43  $0.20\%$   $\text{ZrO}_2 = 25.1\%$  „ „ „

Nach 4wöchentlichem Stehen bei  $\pm 18^\circ$  Lösung:

Versuchs-Nr. 42  $0.12\%$   $\text{ZrO}_2 = 20.2\%$  der anfängl. Menge,

„ „ 43  $0.18\%$   $\text{ZrO}_2 = 23\%$  „ „ „

Nach 3monatigem Stehen bei  $\pm 18^\circ$  enthielt die Lösung:

Versuchs-Nr. 42  $0.12\%$   $\text{ZrO}_2 = 20.2\%$  der anfängl. Menge,

„ „ 43  $0.17\%$   $\text{ZrO}_2 = 21.5\%$  „ „ „

Diese Zahlen lassen erkennen, daß in der Tat die Zersetzung bei Zimmertemperatur graduell viel weiter geht als bei  $39.5^\circ$ , wie es auch die allgemeinen Gesichtspunkte verlangen. Was die Beständigkeit der Lösungen bei diesen Temperaturen anbelangt, so blieben die Lösungen der Versuche 42 und 43 3 Tage völlig klar; am 4. begannen dann sehr allmählich zunächst in ganz geringer Menge die Kristallnadelchen von  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$  sich zu bilden, und, wie man obigen Zahlen entnehmen kann, braucht die Reaktion unter diesen Umständen sehr erhebliche Zeiten, um zum Stillstand zu kommen. Weniger klar liegen die Verhältnisse bei konzentrierteren Lösungen. Wie nicht anders zu erwarten, bleiben dieselben noch viel längere Zeit ohne jede Spur von Zersetzung, um dann (bei Gehalten von ca.  $10\%$   $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$  nach ca. 14 Tagen) sich zu trüben. Bodenkörper ist dann, ganz ebenso wie bei höheren Temperaturen,  $4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ , wie die mikroskopische Untersuchung ohne weiteres lehrt. Die Niederschlagsmenge bleibt aber sehr gering, weit geringer als den Zersetzungsgraden entsprechender Kon-

zentrationen bei  $39.5^{\circ}$  entspricht, während sie doch nach obigem relativ größer sein müßte. Ob dies nun die Folge der sehr erniedrigten Reaktionsgeschwindigkeit ist, oder ob vielleicht spezifische Hinderungen eintreten, analog den im § 14 berührten, die die Erreichung des wirklichen Gleichgewichtszustandes unmöglich machen, habe ich durch Versuche bisher nicht entscheiden können.

In meiner früheren Mitteilung über die Bildung des basischen Zirkonsulfats habe ich die Brauchbarkeit dieser Reaktion für die Darstellung völlig reiner Zirkonerde und ihre analytische Bedeutung bereits hervorgehoben. In seiner Kritik dieser meiner Angaben hat Herr R. RUER<sup>1</sup> übersehen, daß ich bezüglich der Reinigung der Zirkonerde ausdrücklich auf solche Fälle Bezug genommen habe, wo es auf die Entfernung der letzten Spuren von Verunreinigungen ankommt. Daß die Methode in solchen Fällen mit Vorteil Anwendung finden kann, hoffe ich durch eine nahezu abgeschlossene Versuchsreihe über das Atomgewicht der Zirkonerden verschiedener Herkunft demnächst zeigen zu können. Auf die Ausstellungen RUERS bezüglich meiner Angaben über Zirkonoxychlorid näher einzugehen, liegt hier kein Anlaß vor; ich werde an geeigneter Stelle auf sie zurückkommen.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 282.

*Charlottenburg, Anorg. Chem. Lab. der kgl. Techn. Hochschule.*

Bei der Redaktion eingegangen am 10. April 1905.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische  
Chemie der Universität Göttingen.**

**IX.**

**Über die Legierungen des Nickels und Kobalts mit Eisen.**

Von

W. GUERTLER und G. TAMMANN.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

Über die physikalischen Eigenschaften der Nickelstähle liegen eine große Menge von Untersuchungen, so z. B. über die Zugfestigkeit, die Wärmeausdehnung und die magnetische Permeabilität, vor. Eine Übersicht über die physikalischen Eigenschaften der Nickelstähle hat CH. ED. GUILLAUME<sup>1</sup> gegeben.

Von besonderem Interesse für die Aufstellung eines Zustandsdiagrammes der Nickelstähle sind die Untersuchungen von GUILLAUME<sup>2</sup> und von OSMOND<sup>3</sup> über die Umwandlung der Nickelstähle, bei welcher die magnetische Permeabilität derselben stark abnimmt.

Es sind aber diese Untersuchungen auch die einzigen, deren Resultate fürs erste bei der Ausarbeitung der beiden Zustandsdiagramme Verwendung finden können. Bei den Nickelstählen mußte vor allem die Schmelzkurve bestimmt werden, und für die Kobaltstähle waren sowohl die Schmelzkurve als auch die Umwandlungskurve zu bestimmen. Außerdem wurde auch die Struktur der Nickel- und Kobaltstähle untersucht, um durch diese Beobachtungen die Schlüsse aus dem Verlauf der Schmelze und Umwandlungskurve eventuell bestätigen zu können.

<sup>1</sup> La Theorie des Aciers au Nickel. *Revue générale des Sciences* 1903, p. 705 et 764.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 124, 176. 1515; 125, 235 und 126, 738.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 128, 304.



Zur Herstellung der Nickel- und Kobaltstahle dienten zwei verschiedene Eisensorten. Die eine, welche zur Herstellung der Nickelstahle verwandt wurde, verdanken wir nebst den Angaben über ihre Zusammensetzung Herrn Direktor Dr. E. EHRENSBERGER von der Firma KRUPP. Das zur Herstellung der Legierungen benutzte Nickel enthielt 1.86 % Kobalt, und das Kobalt enthielt über 2 % Nickel. Da aber die drei Elemente, Fe, Ni, und Co, als Mischkristalle aus ihren Schmelzen kristallisieren, so konnte der Einfluß eines Nickelgehaltes in den Kobaltstählen und umgekehrt der eines Kobaltgehaltes in den Nickelstählen keinen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Schmelzkurven haben. Dagegen konnte durch diese Beimengungen eine geringe Änderung der Umwandlungstemperaturen bedingt sein.

Die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien findet man in folgender Tabelle.

Eisen		Nickel		Kobalt	
zur Herstellung von				in Würfeln	
Nickelstählen	Kobaltstählen				
C 0.06 %	0.24 %	Co 1.86 %		N 2.22 %	
S 0.01	0.41	Cu Spur		Cu 0.08	
Mn 0.07	Spur	Fe 0.47		Fe 0.23	
P Spur				Rückstand 0.06	
S 0.016					
Cu 0.03					

Zur Herstellung der Legierungen wurden die Metalle zuerst zu Zylindern von 8 mm Dicke abgedreht, so daß diese in dem Schmelztiegel, der die Form eines Probierglases von 10 mm innerem Durchmesser hatte, leicht eingeführt werden konnten. Dann wurden von den Zylindern Stücke abgeschnitten und diese abgefeilt, bis die Summe der Gewichte der beiden Komponenten je 10 g  $\pm 0.05$  g betrug und die relativen Mengen beider Metalle der gewünschten Zusammensetzung entsprachen.

Die Oxydation der Schmelzen wurde fast vollständig durch Einleiten eines schwachen Stromes von trockenem Stickstoff in den Schmelztiegel verhindert. Die Konzentrationsänderungen, welche durch Abbrand verursacht werden, konnten, wie sich aus Wägungen der Metalle vor und nach der Schmelzung ergab, nicht mehr als 1 % der angegebenen Prozentzahlen betragen.

Zum Erhitzen des Porzellanprobierglases diente ein Kurzschlußofen aus Kohle, in welchen das Probierglas aus Porzellan gehängt

wurde. Auf das Probierrglas wurde eine Kappe aus Messing gesetzt, in der sich zwei Öffnungen befanden, die eine zentrale zur Einführung des durch ein Porzellanrohr geschützten Thermoelements und die andere zur Einleitung von trockenem Stickstoff. Durch diese Einrichtung war für eine bestimmte, unveränderliche Stellung des Thermoelements im Porzellanrohr gesorgt.

Nachdem die Metallstücke geschmolzen waren, wurde das in dem oberen Teile des Porzellanrohres vorgewärmte Thermoelement vorsichtig in die Schmelze getaucht, und wenn die Temperatur 1550—1620° erreicht war, der Heizstrom geschwächt. Dann fiel die Temperatur langsam und die Abkühlungskurve der Legierung wurde durch Aufschreiben der Temperatur von 5 zu 5 Sekunden festgelegt. Nachdem die Temperatur bis auf 1250° gefallen war, wurde dieselbe wieder gesteigert und eine Erhitzungskurve aufgenommen. Sowohl während der Erhitzung, als auch während der Abkühlung erhielt sich die Temperatur eine Zeitlang bei den Temperaturen  $t_e$  und  $t_a$  konstant. Ein Knick, welcher auf die primäre Abscheidung einer Kristallart deutet, konnte auf keiner der hier festgelegten Abkühlungskurven der Nickel- und Kobaltstähle bemerkt werden. Die Temperatur, welche sich während der Erhitzung eine Zeitlang konstant erhielt, ( $t_e$ ), liegt immer etwas höher als die Temperatur ( $t_a$ ), die sich bei der Abkühlung konstant erhielt, weil bei den kleinen Mengen von Metall die durch das Thermoelement strömende Wärme die Angaben des Thermoelements beeinflusst. Überlegt man, daß bei gleichen Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeiten die wahre Schmelztemperatur  $t_o$  gleich wäre dem Mittel aus den Temperaturen  $t_e$  und  $t_a$ , so ergibt sich, wenn  $a$  die Abkühlungsgeschwindigkeit,  $-dt/dx$ , und  $e$  die Erhitzungsgeschwindigkeit,  $+dt/dx$ , bedeuten, daß  $t_o = t_a + \frac{a}{a+e} (t_e - t_a)$  ist.

Zuweilen treten bei der Abkühlung der Nickel- und Kobaltstahlschmelzen sehr erhebliche Unterkühlungen bis zu 110° auf. Eine regelmäßige Abhängigkeit dieser Unterkühlungen von der Zusammensetzung der Schmelzen ist nicht zu erkennen. Da nach einer größeren Unterkühlung die Temperatur des Thermoelements nicht bis zur Temperatur  $t_a$ , welche nach einer geringen Unterkühlung sich konstant erhält, steigt, so wurden alle Versuche, bei denen die Unterkühlung über 15° betrug, verworfen.

### Die Schmelzkurven der Nickel- und Kobaltstähle.

In den beiden Tabellen 1 und 2 sind die Beobachtungsdaten zusammengestellt. Die Temperaturen  $t_a$  und  $t_e$  beziehen sich auf die Galvanometerskala des Thermoelements. Die Abkühlungs- und Erhitzungsgeschwindigkeiten  $a$  und  $e$  sind in Temperaturgraden pro Sekunde gemessen. Mit Hilfe dieser Werte ergibt sich aus obiger Formel die Temperatur  $t_o$ . Die Schmelzpunkte „korrigiert“ sind auf die Skala des Luftthermometers bezogen. Nach HOLBORN und WIEN<sup>1</sup> liegt der Schmelzpunkt des Nickels bei  $1484^\circ$  auf der Skala des Luftthermometers; dementsprechend ist den Schmelzpunkten  $t_o$  die Korrektur  $65^\circ$  hinzugezählt worden.

Die Zeitdauer der Kristallisation, respektive Schmelzung  $\Delta x$  in Sekunden ist bei gleichen Abkühlungsbedingungen proportional der Schmelzwärme, da aber die Abkühlungsgeschwindigkeit sich bei verschiedenen Versuchen änderte, so ist nicht die Zeitdauer der Kristallisation  $\Delta x$ , sondern das Produkt  $\Delta x \cdot a$  respektive  $\Delta x \cdot e$  proportional der bei der Kristallisation frei werdenden Wärmemenge, so lange die Abkühlungsgeschwindigkeit nicht extreme Werte annimmt.

(S. Tabelle 1 u. 2, S. 209 u. 210.)

Nun beträgt bei den Eisennickellegierungen das Mittel aus den Werten  $\Delta x \cdot a$   $111 \pm 8$ , und das Mittel der Werte  $\Delta x \cdot e$   $100 \pm 6$ . Bei den Kobalteisenlegierungen ergibt sich  $\Delta x \cdot a$  zu  $88 \pm 7$  und  $\Delta x \cdot e$  zu  $98 \pm 6$ . Hieraus ist zu schließen, daß die Schmelzwärmen des Nickels und Eisens, sowie die ihrer Mischungen bis auf 7% einander gleich sind. Fast dasselbe ergibt sich für die Kobaltstähle.

Beim Vergleich der Abkühlungskurven der reinen Metalle und derjenigen der Mischungen ergibt sich, daß das Temperaturintervall, innerhalb dessen die Mischungen kristallisieren oder schmelzen, nicht größer ist als dasjenige, innerhalb dessen sich diese Vorgänge bei den reinen Metallen vollziehen (siehe die vorletzte Kolonne der Tabelle 1 und 2). Man kann also behaupten, daß, wenn bei den reinen Metallen die Kristallisation bei einer bestimmten Temperatur nicht in einem Temperaturintervall vor sich geht, dieses auch bei den Mischungen der Fall sein muß. Hieraus würde aber folgen, daß bei der Kristallisation weder eine Trennung des Nickels von Eisen noch des Eisens von Kobalt stattfindet.

<sup>1</sup> Wied. Ann. 56 (1895), Nr. 361.



Tabelle 1.

Nickelstahle.

Ni-Gehalt in Gew.- Prozenten	Schmelzpunkt beobachtet beim		Abkühl.- Geschwin- digkeit $a$	Erhitzgs.- Geschwin- digkeit $e$	Schmelz- punkt $t_0$ (inter- poliert)	Schmelz- punkt korri- giert	Kristallisationszeit $\Delta t$				Temp.-Diff. $\Delta t$ zwischen Haltepunkt u. Wendepunkt beim		Ni-Gehalt in Gew.- Prozenten	
	Abkühlen $t_a$	Erhitzen $t_e$					beim Abkühlen $\Delta t \cdot a$	beim Erhitzen $\Delta t \cdot e$	$\Delta t$	$\Delta t \cdot a$	$\Delta t \cdot e$	Abkühlen		Erhitzen
0	1475	1485	1.05 1.20	1.05	1480	1545	95 85	100 100	95	25	20	0		
10.4	1440	1460	4.00	1.25	1455	1520	30	110	70	15	15	10.4		
20.1	1425	1435 1430		1.85	1430	1495			55	20	20	20.1		
31.2	1436	1442	1.85 1.00	1.85	1439	1505	67 100	120 100	50	10 20	15 15	31.2		
37.8	1430	1435			1432	1497		120			10	37.8		
40.0	1410 1415	1430	2.00 1.30	0.65	1424	1489	60 90	120 120	130	20	25 15	40.0		
45.6	1402	1410	0.90	1.35	1405	1470	120	110	70	15	15	45.6		
50.5	1390	1415	1.30	1.30 1.50	1403	1468	85	115	80 70	20	15	50.5		
58.5	1388	1410	1.30	1.35	1399	1464	90	120	70	15	20	58.5		
60.6	1375	1430 1450	1.80	0.70 1.10	(1415)	(1480)	65	120	90	20	25 20	60.6		
71.9	1392	1405	1.30	1.80	1400	1465	75	100	50	20	20	71.9		
79.7	1390	1410	2.50	1.50	1403	1468	45	115	65	20	30	79.7		
87.6	1400	1420	1.00	1.30 1.40	1408	1473			75 75		20	87.6		
100.0	1408	1430	1.25 1.25	1.25	1419	1484	80 90	100 115	80	20	20 30	100.0		

Tabelle 2.  
Kobaltstable.

Co-Gehalt in Gew.- Prozenten	Schmelzpunkt beobachtet beim		Abkühl- geschwin- digkeit $a$	Erhitzgs.- geschwin- digkeit $e$	Schmelz- punkt $t_0$ (inter- poliert)	Schmelz- punkt korri- giert	Kristallisationszeit $\Delta t$				Temp.-Diff. $\Delta t$		Co-Gehalt in Gew.- Prozenten
	Abkühlen $t_a$	Erhitzen $t_e$					beim Abkühlen $\Delta t \cdot a$	beim Erhitzen $\Delta t \cdot e$	u. Wendepunkt Abkühlen	Erhitzen	beim Abkühlen	Erhitzen	
0	1475	1485	1.45	1.05	1480	1545	65	90	90	95	20	25	0
	1475	1485	1.45	1.05	1480		65	90	90	95	25	35	
	1475	1485	1.65	2.00	1480		65	90	50	110	25	30	
2.5	1455	1460	1.40	1.90	1455	1520	85	110	60	110	20	30	2.5
5.0	1440	1440	1.05	0.90	1440	1505	90	95	115	105	15	50	5.0
13.0	1435	1450	0.80	1.80	1440	1505		45	50	90		25	13.0
	1435	1445		2.00	1440			50	100	100		25	
20.0	1430	1440	1.65	1.15	1435	1500	55	90	80	95	30	25	20.0
	1430		0.95	1.00	1435		90	85	100	100	30		
30.0	1445	1445	1.58	1.15	1440	1505	60	90	93	105	30	35	30.0
	1435		1.30	1.20	1440		65	90	78	95	25		
40.0	1425	1440	1.80	2.00	1430	1495	55	100	50	100	25	30	40.0
	1425	1435	1.80		1430		55	100					
50.0	1435	1440	1.35	1.10	1430	1495	50	70	90	100	30	25	50.0
	1435	1425	1.35	1.10			50	70			35		
60.0	1425	1445	1.65	2.50	1430	1495	55	90	35	90	20	20	60.0
		1430		0.60				155	90	90	20		
70.0	1430	1455	1.50	2.00	1435	1500	60	90	45	90	50	35	70.0
	1445	1455	0.85	1.80	1450	1515	90	80	60	110	45	35	
75.0	1450	1460		1.65	1455			60	60	90		30	75.0
80.0	1430	1440	1.10	1.20	1435	1500	100	110	85	100	30	25	80.0
			0.80	1.80			100	85	55	100	30	35	
87.0	1445	1460	1.00	1.65	1450	1515	85	85	60	90	40	25	87.0
	1435	1450	1.10	1.10				80	80	90	15	15	
100.0	1435	1450		1.20	1440	1505	70		75	95	15	15	100.0

### Das Zustandsdiagramm der Nickelstähle.

Trägt man in das Koordinatensystem: Temperatur-Konzentration die gefundenen Schmelztemperaturen „korrigiert“ ein, so erhält man für die Nickelstähle eine Schmelzkurve (Fig. 1), welche aus zwei verschiedenen Ästen *abc* und *ced* besteht. Bei 35 % Nickel schneiden sich diese beiden Äste. Wollte man die Schmelzkurve

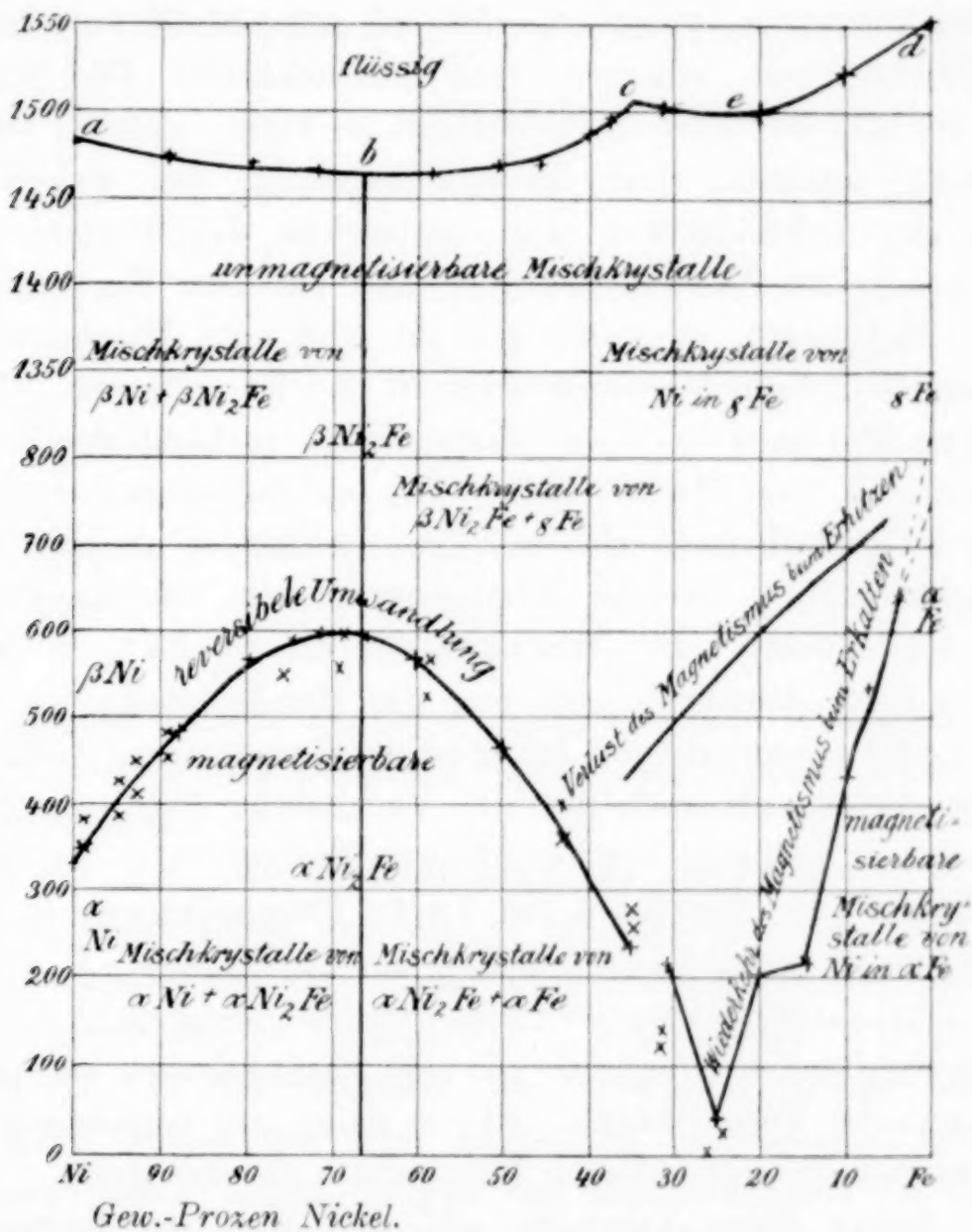


Fig. 1. Zustandsdiagramm der Nickelstähle.

der Nickelstähle als einen Kurvenzug auffassen, so würden dieser Auffassung Abweichungen von 20—30° in der Nähe des Punktes *c* entgegenstehen. Jedenfalls können unsere Messungen nur durch zwei verschiedene Kurven befriedigend wiedergegeben werden. Der Teil der Schmelzkurve *abc* besitzt ein ziemlich deutlich ausgesprochenes Minimum bei 66 % Ni. Dafs sich auch auf dem anderen Ast *ced* der Schmelzkurve ebenfalls ein Minimum befindet, ist nicht wahrscheinlich und wäre wohl auch schwierig zu entscheiden.



Da nach GIBBS in Minimum- oder Maximumpunkten von Gleichgewichtskurven bei der Zustandsänderung die Zusammensetzung der in jenen Punkten im Gleichgewicht vorhandenen Phasen sich nicht ändert, so muß ein Nickelstahl mit 66 % Ni bei einer bestimmten Temperatur wie ein reiner Stoff schmelzen und kristallisieren. Der Versuch bestätigt diese Forderung, lehrt aber, daß in dieser Beziehung der Nickelstahl mit 66 % Ni praktisch nicht von den anderen Nickelstählen, welche sämtlich wie reine Stoffe zu schmelzen und zu kristallisieren scheinen, sich unterscheidet. Das Schmelzintervall ist also bei allen Nickelstählen so klein, daß es sich der Beobachtung entzieht. Der Zusammensetzung, bei welcher das Minimum der Schmelzkurve liegt, entspricht der Formel  $\text{Ni}_2\text{Fe}$ . Man kann also die Mischkristalle, welche auf dem Kurvenast *abc* mit ihren Schmelzen im Gleichgewicht sind, als Mischungen der Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Fe}$  mit überschüssigem Ni und Fe auffassen, während die auf dem Kurvenast *ced* im Gleichgewicht vorhandenen Kristalle als  $\gamma$ -Eisen, in dem Nickel gelöst ist, zu betrachten sind. Die Nickelstähle kristallisieren also aus ihren Schmelzen als zwei Reihen von Mischkristallen, welche kristallographisch voneinander verschieden sein müssen. Die Mischkristalle von 0—35 % Ni müssen mit dem  $\gamma$ -Eisen isomorph sein und die Mischkristalle von 35 bis 100 % Ni sind sowohl mit der bei höheren Temperaturen beständigen Form des Nickels als auch mit der Verbindung  $\text{Ni}_2\text{Fe}$  isomorph.

Bei der Abkühlung der bei höheren Temperaturen beständigen beiden Reihen von Mischkristallen treten Umwandlungen in andere Kristallarten auf, welche schon früher von HOPKINSON,<sup>1</sup> H. LE CHATELIER,<sup>2</sup> GUILLAUME,<sup>3</sup> DUMONT<sup>4</sup> und OSMOND<sup>5</sup> untersucht sind. Bei diesen Umwandlungen ändert sich von allen Eigenschaften am stärksten die magnetische Permeabilität. Es ist daher am bequemsten, jene Umwandlungen an Hand dieser Eigenschaft zu verfolgen.

Wir haben diese Versuche mit den von uns hergestellten Nickelstählen wiederholt. Die Resultate dieser Untersuchung findet man in Tabelle 3 am Schluss dieses Kapitels und im Diagramm Figur 1, indem die von uns bestimmten Umwandlungspunkte durch stehende Kreuze und die von OSMOND bestimmten Punkte durch

<sup>1</sup> *Proc. Roy. Soc. London* 47, 23. 138; 48, 1; 50, 121.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 110, 283; 111, 454.

<sup>3</sup> l. c.

<sup>4</sup> *Compt. rend.* 126, 781.

<sup>5</sup> *Compt. rend.* 118, 532; 128, 304.

Tabelle 3.  
Nickelstahle.  
Magnetische Umwandlung.

Gehalt an Ni in Gew.-Prozenten	Verlust der Magnetisier- barkeit beim Erhitzen	Wiederkehr beim Abkühlen	
0	755 ± 5	750 ± 1	irreversibel
10.4	680 ± 7	430 ± 15	
15.2	655 ± 10	215 ± 8	
20.1	590 ± 5	205 ± 5	
25.0	550 ± 10	45 ± 5	
31.2	480 ± 5	215 ± 5	
35.1	230 ± 5	220 ± 2	reversibel
40.0	310 ± 3	290 ± 2	
50.5	470 ± 2	470 ± 1	
60.6	566 ± 2	567 ± 1	
71.9	593 ± 3	594 ± 1	
79.7	568 ± 2	568 ± 2	
87.6	482 ± 2	484 ± 1	
100.0	330 ± 2	325 ± 1	

die liegenden Kreuze kenntlich gemacht sind. Wie man sieht, ist eine befriedigende Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen zu konstatieren.

GUILLAUME, der die Umwandlungen der Nickelstahle mit 0 bis 50 % Ni untersuchte, unterschied zwei Gruppen von Nickelstählen: die Nickelstahle mit reversibeler Umwandlung von den Nickelstählen mit nichtreversibeler Umwandlung. Jede dieser Gruppen ist als eine Reihe von Mischkristallen zu betrachten, welche sich in verschiedener Weise bei der Abkühlung umwandeln; eine Lücke zwischen diesen beiden Reihen von Mischkristallen ist nicht anzunehmen. Eher wäre anzunehmen, daß Stahle von 30—40 % Ni sowohl als Mischkristalle mit der Grundsubstanz  $\text{Ni}_2\text{Fe}$ , als auch mit der Grundsubstanz Fe bestehen können, was aus der Tatsache, daß OSMOND bei einem Stahl mit 31.5 % Ni eine reversibele Umwandlung fand, während wir bei diesem Stahl eine irreversibele Umwandlung fanden (Fig. 1), folgt.

Die Schlüsse, zu denen man auf Grundlage des Verlaufes der Schmelzkurve gelangt, werden durch die, zu welchen die Erscheinungen der Umwandlung führen, bestätigt. Jede der beiden verschiedenen Reihen von Mischkristallen wandelt sich in ihr eigen-

tümlicherweise um, wobei sich die Umwandlungstemperaturen wiederum in für jede der Reihen charakteristischer Weise mit dem Nickelgehalt ändern. Eigentümlich den Zustandsänderungen der Nickelstahle ist, daß dieselben von keinen nachweisbaren Änderungen der Zusammensetzung der sich umwandelnden Phasen begleitet sind. Die Schmelzwärme wird bei den Nickelstählen in einem so geringen Temperaturintervall frei, daß wir den Betrag desselben nicht bestimmen konnten, und bei der reversibelen Umwandlung der Nickelstahle tritt die magnetische Permeabilität, wie nach unseren qualitativen Untersuchungen zu urteilen ist, ebenso plötzlich auf, und verschwindet auch ebenso unvermittelt wie bei reinem Nickel oder reinem Eisen. Dasselbe gilt auch für unsere fast vollkommen reinen Nickelstahle betreffs der reversiblen Umwandlungen. Stahle von 30—20 % Ni mit größeren Mengen an fremden Beimengungen scheinen ihre magnetische Permeabilität allmählich zu verlieren und wieder anzunehmen, wie aus einem Vergleich der von uns und der von OSMOND<sup>1</sup> gefundenen Resultate zu schliessen ist.

Die irreversibele Umwandlung kann wohl als eine Umwandlung mit starker Unterkühlung, welche mit steigendem Gehalt an Nickel wächst, aufgefaßt werden.

Nur in zwei weniger wichtigen Punkten sind geringfügige Unterschiede zwischen den Resultaten von OSMOND und von uns vorhanden: 1. hat OSMOND (l. c.) bei der reversibelen Umwandlung durchweg einen Unterschied von 30—40° in den Temperaturen, bei denen die Magnetisierbarkeit beim Erhitzen verschwindet und beim Abkühlen wiederkehrt, gefunden, während wir, wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, diese Unterschiede viel geringer oder gar nicht fanden. Es hat sich also nach unserer Untersuchung ergeben, daß die Umwandlung der nickelreichen Stahle streng reversibel ist. Die Ursache dieses Unterschiedes in den Angaben von OSMOND und von uns könnte in einer Verschiedenheit der Versuchsanordnung, die aber bei OSMOND nicht angegeben ist, oder in einer Differenz der Zusammensetzung der von OSMOND und uns untersuchten Nickelstahle gesucht werden. Die von OSMOND untersuchten Stahle enthielten 0.4—0.8 % Mn und 0.1—0.2 % C, während unsere Stahle von diesen Beimengungen bedeutend weniger enthielten. 2. Auch betreffs der Temperaturen, bei denen die Magnetisierbarkeit bei der Abkühlung der nickelarmen Stahle wieder eintritt, finden sich einige

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 128, 304.



Differenzen, welche wohl auf die Wirkung geringer Beimengungen zurückzuführen sind. Ganz fremd steht unter allen Umwandlungspunkten der von OSMOND gefundene Umwandlungspunkt des Stahles mit 26.2 % Ni, welcher seine Magnetisierbarkeit beim Erwärmen bei 0° verliert und beim Abkühlen dieselbe unter 0° wieder bekommt. Betreffend dieser Abweichung sei darauf verwiesen, daß nach DUMAS<sup>1</sup> eine mechanische Bearbeitung auf die Lage des unteren irreversibelen Umwandlungspunktes einen sehr starken Einfluß ausübt.

Wir hatten uns aber nicht zur Aufgabe gemacht, solchen Detailfragen nachzugehen, sondern wollten vor allem einen Überblick über das Zustandsdiagramm der Nickelstahle gewinnen.

Der Schluß, daß die Nickelstahle bei gewöhnlicher Temperatur 2 Reihen von Mischkristallen, die sich ihrem kristallographischen System nach voneinander unterscheiden, bilden, findet weitere Stützen in folgenden Beobachtungen: Aus den Versuchen von RUDELOFF<sup>2</sup> ergibt sich, daß man nach der Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften der Nickelstahle bei Druck-, Streck-, Scheer- und Stauchversuchen vom Nickelgehalt diese Stahle in 2 Gruppen einteilen kann, in die Nickelstahle von 30—100 % Nickel und in die Nickelstahle von 0—30 % Nickel. Die Eigenschaften beider Gruppen ändern sich nach zwei voneinander verschiedenen Gruppen von Gesetzen.

Ferner bemerkte ED. CH. GUILLAUME,<sup>3</sup> daß Nickelstahle mit mehr als 35 % Nickel an feuchter Luft nicht rosten. Auch die Wirkung von verdünnter Salpetersäure und alkoholischer Pikrinsäurelösung ist bei Nickelstählen mit über 35 % Ni ungleich langsamer als bei den nickelärmeren Stählen.

Schließlich ist nach den Angaben von HOPKINSON<sup>4</sup> die irreversible Umwandlung in den magnetisierbaren Zustand mit einer Volumenausdehnung wie die Umwandlung von  $\gamma$ - in  $\alpha$ -Eisen begleitet. Die reversible Umwandlung der Nickelstahle scheint wie beim Nickel selbst von keiner merklichen Volumenänderung begleitet zu sein.

In Figur 1 übersieht man die Zustandsfelder der verschiedenen Phasen der Nickelstahle, diese sind:

<sup>1</sup> IRON and STEEL, *Magaz.* 8 (1904), 205.

<sup>2</sup> Verhandl. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbflusses 96, 65; 97, 84; 98, 327.

<sup>3</sup> l. c.

<sup>4</sup> *Proc. Roy. Soc. London*, l. c.

1. Schmelzen.
2. Mischkristalle von kleiner magnetischer Permeabilität:
  - a) Mischkristalle mit der Grundsubstanz  $\beta$ -Ni<sub>2</sub>Fe.
  - b) Mischkristalle mit der Grundsubstanz  $\gamma$ -Fe.
  - c) Mischkristalle mit der Grundsubstanz  $\beta$ -Fe.
3. Mischkristalle von großer magnetischer Permeabilität:
  - a) Mischkristalle mit der Grundsubstanz  $\alpha$ -Ni<sub>2</sub>Fe.
  - b) Mischkristalle mit der Grundsubstanz  $\alpha$ -Fe.

Das Zustandsfeld der  $\beta$ -Fe-Mischkristalle ist nach einigen Angaben von OSMOND<sup>1</sup> konstruiert worden. OSMOND bestimmte die Abkühlungskurven einiger sehr nickelarmer Stähle und hat die Temperaturen, bei denen sich deutliche Haltepunkte auf den Abkühlungskurven fanden, mitgeteilt. Die beiden Umwandlungstemperaturen des Eisens wurden durch Nickelzusatz erniedrigt und da der höhere Umwandlungspunkt stärker erniedrigt wird als der tiefer liegende, so schneiden sich die beiden Umwandlungskurven. In diesem Punkt trifft dann die Umwandlungskurve, welche sich auf die direkte Umwandlung der Mischkristalle mit  $\alpha$ -Eisen in die mit  $\gamma$ -Eisen bezieht.

Da bei den Zustandsänderungen der Nickelstähle keine nachweisbaren Änderungen der Phasenzusammensetzung eintreten, so sind wir hier des Hauptkriteriums zur Unterscheidung der Verbindung von Gemengen beraubt. Nur die Minimal- und Maximalpunkte auf den Gleichgewichtskurven zeichnen noch eine Phase vor den anderen aus. Das Minimum auf der Schmelzkurve und das Maximum der reversibelen Umwandlung liegen beide bei einer Zusammensetzung, welche vielleicht genau der Zusammensetzung Ni<sub>2</sub>Fe entspricht. Wenn das der Fall ist, so wird man diesem Nickelstahl gern die Rechte einer chemischen Verbindung einräumen, sollten aber jenes Maximum und Minimum nicht bei derselben Zusammensetzung liegen, außerdem dem Gesetze der multiplen Proportionen nicht entsprechen, so würde man, trotzdem die Zusammensetzung der Phasen während der Zustandsänderung sich nicht ändert, nicht geneigt sein, den Stahl, dessen Zusammensetzung dem Maximum oder Minimum entspricht, als chemische Verbindung anzuerkennen.

#### Das Zustandsdiagramm der Kobaltstähle.

Die Schmelzpunkte der Kobaltstähle von 100 — 5 % Co liegen bei der Schmelztemperatur des Kobalts. Die mittlere Abweichung

<sup>1</sup> *Proc. Roy. Soc. London*, l. c.

dieser Schmelzpunkte von dem des Kobalts beträgt  $\pm 5^\circ$ , liegt also innerhalb der Beobachtungsfehler. Der Schmelzpunkt eines Kobaltstahles mit 2.5 % Co liegt zwischen den Schmelzpunkten des Eisens und Kobalts. Ferner ist aus den Daten der Tabelle 2 zu entnehmen, daß bei der Kristallisation der Kobaltstahl ebenso wie beim Kobalt und Eisen die Schmelzwärme bei einer bestimmten Temperatur oder doch innerhalb eines sehr geringen Temperaturintervalles frei wird. Ähnlich wie bei den Nickelstählen besteht auch die Schmelzkurve

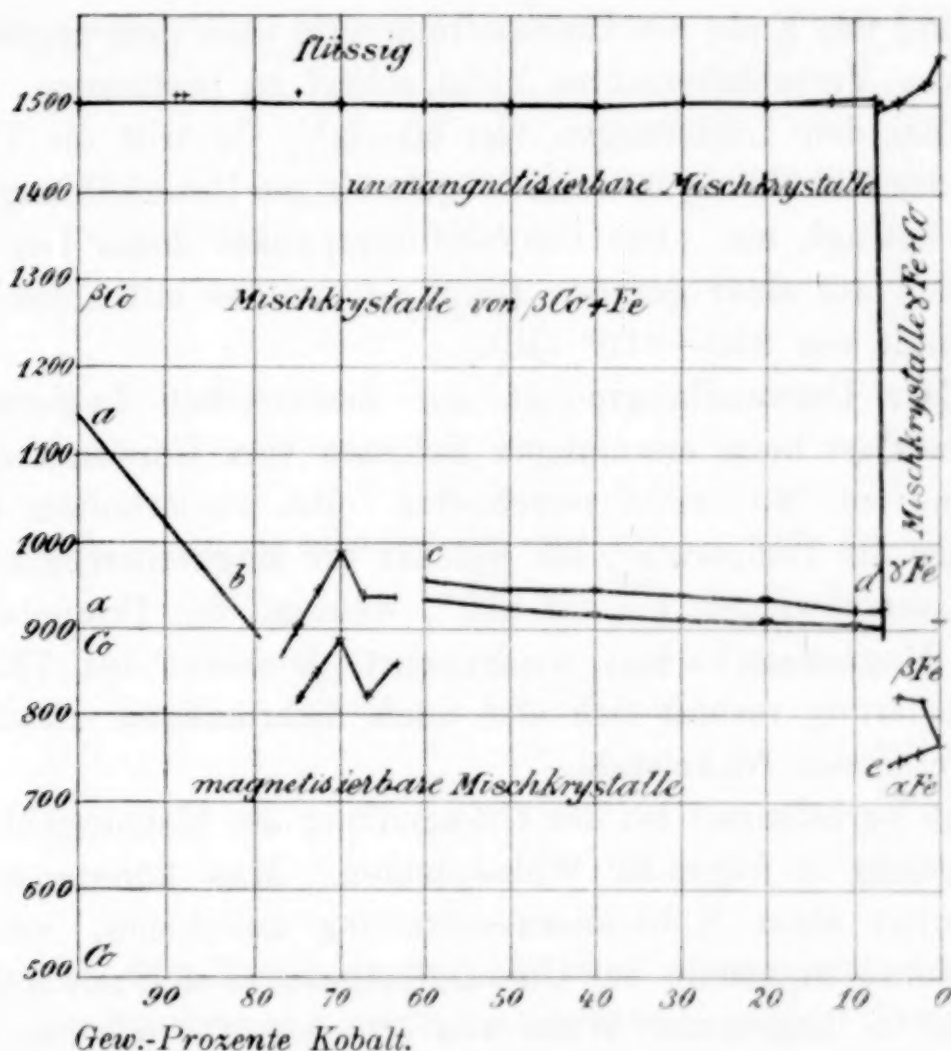


Fig. 2. Zustandsdiagramm der Kobaltstähle.

der Kobaltstähle aus zwei verschiedenen Ästen. Da wir früher fanden, daß Nickel und Kobalt eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, so sind  $\beta$ -Nickel und  $\beta$ -Kobalt wie  $\alpha$ -Nickel und  $\alpha$ -Kobalt als isomorph zu betrachten und da dem jetzigen Befunde gemäß  $\beta$ -Nickel und  $\gamma$ -Eisen, weil die Schmelzkurve ihrer Mischungen aus aus 2 Ästen besteht, als nicht isomorph zu betrachten sind, so können auch  $\beta$ -Kobalt und  $\gamma$ -Eisen nicht isomorph sein; also müßte auch die Schmelzkurve der Co-Fe Mischungen aus 2 Ästen bestehen.



Die Kobaltstähle zerfallen ihrer Umwandlung nach in 4 verschiedene Gruppen:

1. Die kobaltreichen Legierungen, von 100—75 % Kobalt, wandeln sich beim Erhitzen und Abkühlen bei derselben Temperatur um. Diese Umwandlungstemperaturen liegen auf der geraden Linie *ab* (Fig. 2).

2. Bei den Legierungen von 75—60 % Kobalt geht die Umwandlung allmählich in einem Temperaturintervall von etwa 100° sowohl beim Erhitzen als auch bei der Abkühlung vor sich. Der Beginn und das Ende der Umwandlung sind nach dem angewandten, qualitativen Versuchsverfahren nicht scharf zu bestimmen.

3. Bei den Legierungen von 60—5 % Co tritt die Umwandlung bei der Abkühlung mit einer regelmäßigen Unterkühlung, welche 20—30° beträgt, ein. Die Umwandlungspunkte dieser Legierungen ordnen sich auf einer geraden Linie *cd*, welche mit abnehmendem Kobaltgehalt von 950—910° fällt.

4. Der Umwandlungspunkt der eisenreichen Legierung mit 5 % Kobalt ist beim erstmaligen Erhitzen vom Umwandlungspunkt des Eisens bei 760° nicht verschieden. Bei wiederholtem Erhitzen steigt aber die Temperatur, bei welcher die Magnetisierbarkeit beim Erhitzen verschwindet, bis auf 820°, während die Temperatur, bei der die Magnetisierbarkeit wiederkehrt, konstant bei 752° liegt. Diese Legierung verhält sich also nach mehrmaligem Erhitzen wie ein irreversibeler Nickelstahl.

Diese Verhältnisse bei der Umwandlung der Kobaltstähle könnte man vielleicht in folgender Weise deuten. Man könnte auch hier die Existenz einer Kobalteisenverbindung annehmen, welche bei Temperaturen unterhalb der Umwandlungskurve sich mit Kobalt und Eisen nur in begrenzter Weise von 60—5 % Co mischt, während sie bei höheren Temperaturen von 100—5 % Co Mischkristalle bilden kann. Ferner wären bei niederen Temperaturen 4 verschiedene Reihen von Mischkristallen, entsprechend den 4 Ästen der Umwandlungskurve Figur 2 zu unterscheiden, welche sich ihrer Kristallform nach voneinander unterscheiden müßten.

In den wesentlichen Punkten ist die Analogie der beiden Zustandsdiagramme der Nickel- und Kobaltstähle nicht zu verkennen. Die Schmelzkurve beider besteht aus 2 Ästen. Eine Änderung der Zusammensetzung der Phasen tritt auch bei den Kobaltstählen weder beim Schmelzen noch bei der Umwandlung mit Ausnahme der Kobaltstähle von 80—60 % Kobalt ein.

Schließlich sind in Tabelle 4 die Resultate betreffs der Umwandlung der Kobaltstahle verzeichnet, welche, wie die bei den Nickelstählen, nach folgendem Versuchsverfahren bestimmt wurden:

Tabelle 4.  
Kobaltstahle.  
Magnetische Umwandlung.

Gehalt an Co in Gew.-Prozenten	Verlust der Magnetisier- barkeit beim Erhitzen	Wiederkehr beim Abkühlen
0.0	758 ± 3	755 ± 1
2.5	allm. zw. 770 und 830	760 ± 5
5.0	„ „ 760 und 820	752 ± 8
7.5	820 ± 4	800 ± 10
10.0	912 ± 3	906 ± 6
20.0	930 ± 5	908 ± 5
30.0	940 ± 5	910 ± 5
40.0	948 ± 4	915 ± 5
50.0	944 ± 5	922 ± 4
60.0	962 ± 5	930 ± 4
64.0	allm. zw. 860 und 935	allm. zw. 935 und 860
67.5	„ „ 810 „ 940	„ „ 885 „ 835
70.0	„ „ 890 „ 990	„ „ 975 „ 890
72.5	der Umwandlungspunkt steigt von 925 auf 950	schwankt zw. 900 u. 850
75.0	901 ± 1	820 ± 0
80.0	998 ± 2	899 ± 1
90.0	1020 ± 1	1015 ± 4
100.0	1143 ± 1	1145 ± 1

In die Metallzylinder von 20 mm Länge und 7 mm Dicke, welche zur Bestimmung des Schmelzpunktes gedient hatten, wurden Löcher von 2 mm Durchmesser gebohrt, in welche die Lötstelle eines Platin-Platinrhodiumelementes von 0.5 mm Drahtstärke, durch Asbest isoliert, eingeführt wurde. Darauf wurden die Metallzylinder mit einer Schicht feuchten Tones umgeben, wodurch die Porzellanröhren, welche die Drähte des Thermoelementes vor Flammengasen schützten, mit den Metallzylindern verbunden wurden. Die Tonschicht verlangsamte sowohl die Erhitzung, welche auf freier Flamme vorgenommen wurde, als auch die Abkühlung sehr erheblich. Indem man die Temperatur der Legierung langsam steigert und häufig ihre Wirkung auf die Magnethadel untersucht, kann man die Temperatur, bei welcher die magnetische Permeabilität beim Erhitzen

verschwindet, bis auf etwa  $\pm 5^\circ$  bestimmen. Läßt man die Legierung, nachdem sie ihre Magnetisierbarkeit verloren hat, ganz in der Nähe des Poles einer Magnetnadel abkühlen, so tritt plötzlich eine Ablenkung der Nadel ein. Diese Temperaturen, welche wir, wie die erste, mindestens dreimal bestimmten, stimmten gewöhnlich besser miteinander überein als jene. Die so bestimmten, in den Tabellen 3 und 4 verzeichneten, Temperaturen sind auf die Skala des Luftthermometers reduziert.

### Die Struktur der Nickel- und Kobaltstahle.

Es war natürlich sehr wünschenswert, die Folgerungen, welche sich aus dem Verlaufe der Umwandlungskurven ergeben, durch eine mikroskopische Untersuchung der Struktur zu prüfen. Dieses Ziel konnte aber nicht erreicht werden, da die feinere Struktur dieser Stahle durch Ätzen nicht so deutlich hervortrat, daß man betreffs derselben zu sicheren Resultaten kommen konnte. Nur die gröbere Struktur, aus welcher aber keine Schlüsse auf die kristallographische Form der feineren Strukturelemente zu ziehen sind, trat nach dem Ätzen mehr oder weniger regelmäsig in sehr wechselnder Deutlichkeit hervor.

Nach dem Ätzen mit verdünnter Salpetersäure und alkoholischer Pikrinsäurelösung treten auf den Schliffflächen fast aller Nickel- und Kobaltstahle mehr oder weniger deutlich polygonale Zeichnungen auf. Die Deutlichkeit dieser Zeichnungen ändert sich gewöhnlich sogar auf derselben Schlifffläche sehr erheblich und erst recht bei verschiedenen Ätzungen verschiedener Schliffflächen desselben Regulus. Ätzt man eine Reihe von Schliffen verschiedener Zusammensetzung so tritt die polygonale Zeichnung bei den verschiedenen Schliffen in sehr verschiedener Deutlichkeit auf. Da man aber nach dem Abschleifen einer Ätzfläche mit undeutlich polygonaler Struktur bei erneutem Ätzen nicht selten eine viel deutlichere polygonale Zeichnung erhält, so darf man wohl annehmen, daß das Hervortreten derselben nur von gewissen Bedingungen, welche während der Ätzung wirken, abhängt, daß aber die Struktur, auf welche die polygonale Zeichnung hinweist, allen Nickel- und Kobaltstählen eigentümlich ist.

Bei den Nickelstählen von 100—35% Nickel tritt nach dem Ätzen sehr regelmäsig eine polygonale Zeichnung hervor (Tafel III, Figur 5 und 4), welche bei den Kobaltstählen von 100—75%



Kobalt wiederkehrt (Figur 6) und auch bei den in einer früheren Arbeit von uns<sup>1</sup> beschriebenen Ni-Co-Legierungen sich vorfand. Daß in Figur 4 im Gegensatz zu Figur 6 die Umrisse der Polygone weiß und nicht schwarz erscheinen, rührt davon her, daß zur deutlichen Hervorbringung der Struktur die durch Ätzung eingefressenen Umrisse mit Wiener Kalk eingerieben wurden. In Figur 5 sieht man deutlich zwei Arten von Polygonen. Die Seiten der größeren, dunkelumränderten werden von den kleineren, hellumränderten geschnitten. Der Durchmesser eines Polygons beträgt bei diesen Stählen 0.2—0.5 mm. Bei den Nickelstählen von 35—0% Nickel wechselt die Größe und Gestalt der Polygone in sehr hohem Maße mit der Zusammensetzung, wie aus Figur 1, 2 und 3 zu ersehen ist. Bei den Kobaltstählen von 75—10% Kobalt wird die Schlißfläche durch Ätzung fein granuliert, nur an vereinzelten Stellen ist die Andeutung einer polygonalen Zeichnung sichtbar. Eine Beschreibung der Struktur der Nickelstähle mit zahlreichen Abbildungen gibt auch GUILLET.<sup>2</sup> GUILLET fand von 100—27% Nickel dieselben großen Polygone wie wir. Daß bei uns die großen Polygone erst von 35% Ni an auftraten ist wohl dem geringeren C-Gehalt unserer Stähle (0.06% im Fe) zuzuschreiben, da auch GUILLETS Untersuchungen zeigen, daß mit steigendem C-Gehalt die Grenze des Auftretens der Polygone sich zu geringeren Nickelkonzentrationen verschiebt und z. B. bei einem Gehalt von 0.8% C bereits bei 15% Ni liegt. Das Gebiet von 0—27% Nickel teilte er in zwei Abschnitte von 0—12% und von 12—27% Ni. Die aus dem ersteren von diesen Abschnitten mitgeteilten Photogramme gleichen dem Typus nach durchaus unserer Figur 1 mit 10% Ni, die aus dem letzteren unterscheiden sich sehr stark untereinander und von den unseren, so daß irgendwelche Schlüsse aus ihnen nicht zu gewinnen sind.

Das Auftreten der polygonalen Zeichnung auf den Schlißflächen ist auf eine polyedrische Struktur zurückzuführen. Diese entsteht dadurch, daß bei der Kristallisation der Schmelze sich Kristallisationszentren bilden, von denen aus die Kristallnadeln nach allen Richtungen fort wachsen. Es entstehen also in den Schmelzen Sphärokristalle, deren Kugelflächen beim weiteren Wachstum der Sphärokristalle aufeinander stoßen. Zwischen diesen Berührungsflächen

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 42, 353.

<sup>2</sup> „Les Aciers Speciaux“, par L. GUILLET, Paris 1904 bei Ch. Dunod.

der Kristallnadeln, aus denen die einzelnen Sphärokristalle bestehen, häufen sich die fremden Beimengungen an; infolgedessen verhalten sich die peripheren Teile der Sphärokristalle Ätzmitteln gegenüber anders als die zentralen. Dadurch tritt bei der Ätzung einer Schliffebene eines solchen Konglomerates eine polygonale Zeichnung hervor.

Die Form der Polyeder hängt hauptsächlich von der Verteilung der Kristallisationszentren in der Schmelze ab. Ihre Begrenzung muß von parabolischen Flächen gebildet werden, auch wenn die Kristallisationsgeschwindigkeit, mit der die Kugelflächen zweier Sphärokristalle in der Schmelze fortschreiten, dieselbe ist, die Kerne sich jedoch nicht zu genau gleicher Zeit bilden, so daß sie im Augenblick des Zusammenstoßes Kugeln verschiedener Größe vorstellen. Auf den Schnitten eines Konglomerates, bestehend aus solchen Polyedern, werden dann die Polygone nicht von geraden Linien, sondern von parabolischen Bögen begrenzt sein (wie zum Teil in Figur 4 und 6).

Nun können die Kristallnadeln, welche von den Kristallisationszentren ausstrahlend die Sphärokristalle zusammensetzen, verschiedenen kristallographischen Systemen angehören. Die Bestimmung des kristallographischen Systems dieser Kristallnadeln ist schon dann, wenn der Stoff durchsichtig ist, eine Aufgabe, welche nur auf Umwegen zu lösen ist. Bei den Nickel- und Kobaltstählen konnten diese feineren Strukturelemente, aus denen die Polyeder bestehen müssen, überhaupt nicht mit Sicherheit wahrgenommen, geschweige denn bei den Stählen verschiedener Zusammensetzung ihrer kristallographischen Natur nach voneinander unterschieden werden.

Nimmt man den von HOLBORN und WIEN<sup>1</sup> luftthermometrisch bestimmten Wert des Nickelschmelzpunktes zu 1487° an, so kommt man betreffs des Schmelzpunktes des Eisens und Kobalts zu folgenden Werten:

Der Schmelzpunkt der reineren Eisensorte mit 0.06% Kohlenstoff wurde zu 1545° gefunden. Berücksichtigt man, daß durch 1% Kohlenstoff der Schmelzpunkt des Eisens um 130° erniedrigt wird, so würde jenem Schmelzpunkte ein Schmelzpunkt des kohlefreien Eisens von 1552° entsprechen. Der Einfluß der übrigen in kleinen Mengen vorhandenen Beimengungen dürfte wohl — 5° nicht übersteigen. Der Schmelzpunkt des reinen Eisens müßte also zwischen

<sup>1</sup> Wied. Ann. 56 (1895), 360.



1550—1560° liegen, während MANNESMAN und OSMOND denselben bei 1550 und ROBERTS-AUSTEN bei 1600° fanden. LE CHATELIER<sup>1</sup> nahm infolgedessen diesen Schmelzpunkt zu 1575° an. Der Gehalt des Nickels an Kobalt und des Kobalts an Nickel konnten wohl kaum einen Einfluß auf den Schmelzpunkt bewirkt haben.

Eine einfache Beziehung der Änderung des Schmelzpunktes zur Änderung des Atomgewichtes ist also nicht zu erkennen, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

	Fe	Co	Ni
Atomgewicht . . . . .	55.9	59.0	58.7
Schmelzpunkt . . . . .	1555°	1505°	1484°
Umwandlungspunkt . . . . .	890°, 770°	1143°	325°

Fassen wir die Resultate unserer Untersuchungen über das Verhalten der Metalle der Eisengruppe kurz zusammen, so ergab sich:

1. Die Schmelzpunkte der Nickel-Kobaltnmischungen bilden eine gerade Linie, welche die wenig voneinander unterschiedenen Schmelzpunkte des Nickels und Kobalts miteinander verbindet.<sup>2</sup> Die Schmelzkurve der Nickeleisenmischungen besteht aus zwei Ästen, von denen sich der eine, auf dem sich ein ziemlich deutlich ausgeprägtes Minimum findet, von 100—35% Nickel erstreckt. Auch die Schmelzkurve der Kobalteisenmischungen besteht aus zwei Ästen, von denen der eine durchweg beim Schmelzpunkt des Kobalts liegt und sich von 100—5% Kobalt erstreckt; ein Zusatz von Eisen hat also auf den Schmelzpunkt des Kobalts keinen merklichen Einfluß. Bei der Kristallisation all dieser flüssigen Mischungen tritt keine merkliche Trennung der beiden Komponenten ein. Die Mischkristalle haben immer die Zusammensetzung der Schmelze, aus der sie sich bilden.

2. Die aus der Schmelze gebildeten Mischkristalle von Co-Ni, Co-Fe und Ni-Fe sind nicht magnetisierbar. Beim Abkühlen wandeln sie sich in andere magnetisierbare Kristallarten um. Betreffs der Kurven, welche die Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von der Zusammensetzung der Mischkristalle beschreiben, ergab sich, daß nur bei den Co-Ni-Mischkristallen diese Kurve eine kontinuierliche ist; auf der Umwandlungskurve der Ni-Fe-Mischkristalle tritt eine Diskontinuität und auf der der Co-Fe-Mischkristalle drei Dis-

<sup>1</sup> Contribution à l'Etude des Alliages 1901, p. 382.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 42, 353.



kontinuitäten auf, dementsprechend sind Nickel und Kobalt sowohl bei Temperaturen unterhalb wie oberhalb der Umwandlungskurven isomorph und miteinander mischbar, während bei den Nickeleisenmischungen zwei Reihen von magnetisierbaren und nicht magnetisierbaren Mischkristallen von 100—35 und von 35—0% Nickel bestehen. Bei den Kobalteisenmischungen bestehen zwei Reihen unmagnetisierbarer Mischkristalle und vier Reihen magnetisierbarer Mischkristalle. Auch bei der Umwandlung der unmagnetischen Mischkristalle scheint, wie bei der Kristallisation, keine Änderung in der Zusammensetzung der Mischkristalle einzutreten (ausgenommen bei den Co-Fe-Mischkristallen mit 80—60% Kobalt). Die Mischungen der Elemente der Eisengruppe sind dadurch ausgezeichnet, daß in ihnen während der Vollziehung von Zustandsänderungen keine merklichen Konzentrationsänderungen eintreten.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 19. April 1905.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische  
Chemie der Universität Göttingen.**

X.

**Über Magnesium-Aluminiumlegierungen.**

Von

G. GRUBE.

Mit 1 Tafel und 5 Figuren im Text.

Im Jahre 1866 hat WÖHLER<sup>1</sup> zuerst Magnesium-Aluminiumlegierungen dargestellt. Er erhielt sie durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle unter einer Decke von Kochsalz. Er untersuchte genauer die Legierungen mit 36.4 und 69.9 Gewichtsprozenten Aluminium. Beide Legierungen entwickelten beim Behandeln mit Salmiaklösung heftig Wasserstoff unter Abscheidung eines zinnweißen, stark glänzenden Metallpulvers. WÖHLER war der Ansicht, daß beide Legierungen offenbar Gemenge waren, die eine in Salmiaklösung und kalter Natronlauge unlösliche, bestimmte Verbindung eingeschmolzen enthielten. Von einer Analyse des nach Behandeln mit Salmiaklösung verbliebenen Rückstand mußte er deshalb Abstand nehmen, weil dieser immer eine Menge von Oxyd und Hydroxyd der beiden Metalle enthielt.

Neuerdings haben die Magnesium-Aluminiumlegierungen unter dem Namen Magnalium durch eine von MACH<sup>2</sup> ausgegangene Anregung verschiedenartige technische Anwendung gefunden. Trotz der Bedeutung, welche die Magnesium-Aluminiumlegierungen für die Technik beanspruchen, liegt über dieselben nur eine Untersuchung vor, in der die neueren metallographischen Methoden angewandt sind; BOUDOUARD<sup>3</sup> hat nämlich den Verlauf der Schmelz-

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* **138** (1866), 253.

<sup>2</sup> Patentblatt 20887. 21282.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **132**, 1325; **133**, 1003.

kurve der Magnesium-Aluminiumlegierungen zu bestimmen gesucht, ferner die Legierungen einer mikroskopischen Prüfung unterzogen und schliesslich dieselben mit zehnpromzentiger Ammoniumchloridlösung oder Salzsäure behandelt und die erhaltenen Rückstände analysiert. Das von BOUDOUARD aufgestellte Zustandsdiagramm der Magnesium-Aluminiumlegierungen ist in Fig. 1 wiedergegeben.

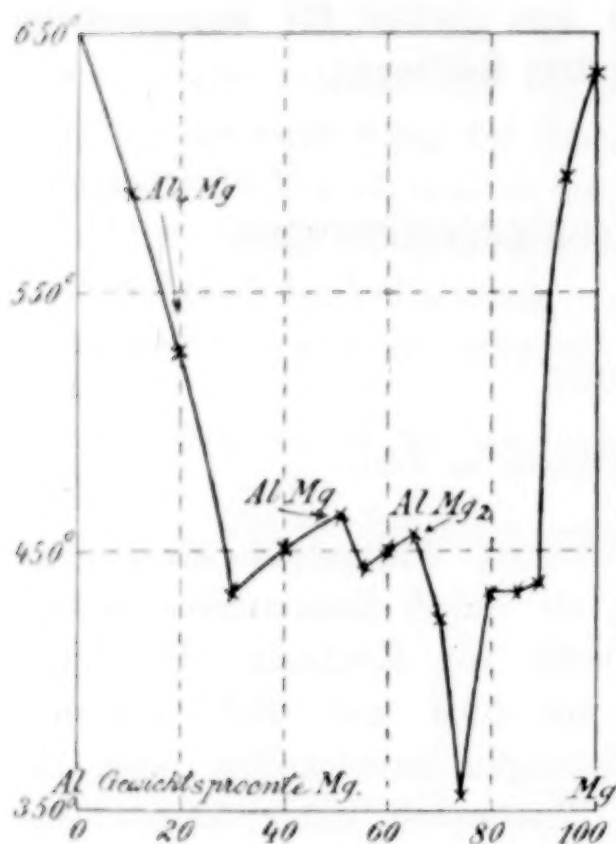


Fig. 1.

Die nach den angegebenen drei Methoden gewonnenen Resultate bringen den aufmerksamen Leser der Arbeit BOUDOUARDS nicht zur Überzeugung der Unanfechtbarkeit seines Zustandsdiagrammes, denn:

1. Findet sich bei der Zusammensetzung des von BOUDOUARD als Verbindung  $Al_4Mg$  angesprochenen Rückstandes auf der Schmelzkurve keine auf die Existenz einer solchen Verbindung hinweisende Andeutung.

2. Entspricht die aus der Analyse des Rückstandes abgeleitete Formel  $AlMg$  nicht in genügender Weise der Konzentration des von BOUDOUARD gefundenen Maximums auf der Schmelzkurve.

3. Für die wiederum aus der Analyse des Rückstandes abgeleitete Formel  $AlMg_2$  glaubt BOUDOUARD ein Maximum auf der Schmelzkurve gefunden zu haben, doch kann nicht zugegeben werden, daß ein solches erwiesen ist, da in dem betreffenden Konzentrationsintervall zu wenig Bestimmungen vorliegen. [Der bei  $356^\circ$  von BOUDOUARD gefundene eutektische Punkt liegt um etwa  $90^\circ$  tiefer als die Temperatur des in diesem Konzentrationsgebiet wirklich vorhandenen Eutektischen.]

4. Der Umstand, daß in dem Konzentrationsintervall zwischen 80 und 90 % Magnesium drei Punkte der Schmelzkurve von BOUDOUARD bei fast derselben Temperatur angegeben werden, gibt zu der Vermutung Anlaß, daß BOUDOUARD, indem er die Temperatur der primären Ausscheidung zu verfolgen suchte, hier, nachdem er diese übersehen hat, auf eine eutektische Horizontale gestoßen ist. Da BOUDOUARD, wie aus den Andeutungen, die er über sein Ver-



suchsverfahren macht, hervorgeht, nicht wirkliche Abkühlungskurven aufgenommen hat, sondern durch Beobachtung der Temperatur des Minimums der Abkühlungsgeschwindigkeit, die „température de solidification“, festzustellen suchte, so ist die Bedeutung der von BOUDOUARD auf der Schmelzkurve bestimmten Punkte zwischen 40 bis 90 % Magnesium überhaupt fraglich und ohne Wiederholung dieser Untersuchungen ist es nicht zu entscheiden, welche dieser Punkte primären Ausscheidungen und welche eutektischen Kristallisationen entsprechen.

Die Frage, welche Verbindungen Magnesium und Aluminium miteinander eingehen, wenn man sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt und in verschiedenen Verhältnissen zusammenmischt, ist somit durch die Arbeiten BOUDOUARDS leider nicht geklärt. Ich habe deshalb durch die Ausarbeitung eines vollständigen Schmelzdiagrammes der Magnesium-Aluminiumlegierungen die vielen in dieser Hinsicht bestehenden Zweifel aufzuklären gesucht.

Die hierbei angewandte Versuchsanordnung ist die gleiche wie bei meiner Arbeit über die Magnesium-Bleilegierungen.<sup>1</sup> Die Gesamtmenge beider Metalle betrug bei jedem Versuch 20 g. Die Wägungen waren auf 0.01 g genau. Der Abbrand beim Zusammenschmelzen und Abkühlen der Legierungen war außerordentlich gering, so daß auch bei den magnesiumreichen Legierungen die Konzentrationsänderung nie mehr als 0.05 % betrug. Den mittels Thermoelement und Galvanometer festgestellten Temperaturen wurde, um sie auf die Skala des Luftthermometers beziehen zu können, die früher ausgerechnete Korrektur —  $\Delta t = 0.0171 t'$  — hinzugefügt, da mehrfach festgestellt wurde, daß sich im Lauf der Untersuchungen die Angaben des Thermoelements nicht geändert hatten.

Die den Abkühlungskurven entnommenen Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt. Wir finden hier: Erstens die Konzentrationen der Legierungen in Gewichts- und Atomprozenten, zweitens die Temperaturen der Knicke, das heißt den Beginn der Kristallisation der primär ausgeschiedenen Phase, drittens die Temperaturen der eutektischen Kristallisation, bei der die Temperatur eine Zeitlang konstant bleibt, während sich aus der Schmelze zwei Kristallarten als eutektisches Gemenge ausscheiden, und viertens die Zeitdauer dieser eutektischen Kristallisation. Sämtliche in Tabelle I

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 44, 117.

angegebenen Temperaturen sind auf die Skala des Luftthermometers bezogen.

Tabelle I.

Gewichts- procente Alu- minium	Gewichts- procente Magne- sium	Atom- procente Alu- minium	Atom- procente Magne- sium	Tempe- raturen der Knicke	Temperatur. der eutektischen Haltepunkte	Zeitdauer der eutektischen Kristallisat. in Sekunden
—	100	—	100	Smp. 650.9°	Kristallisationszeit	125
10	90	9.04	90.96	587.7	437.6	20
20	80	18.35	81.65	527.3	440.3	70
25	75	23.06	76.94	489.4	440.0	100
30	70	27.81	72.19	448.8	442.7	143
35	65	32.62	67.38	445.5	438.4	100
40	60	37.47	62.53	455.0	439.8	20
42.5	57.5	39.92	60.08	460.0	440.7	10
45	55	42.38	57.62	Ausscheidung der Verbindung $Al_3Mg_4$ bei 462.7° Kristallisationszeit 170 Sek.		
47.5	52.5	44.85	55.15	Beginn der Kristallisation bei 462.0°		
50	50	47.34	52.66	" "	" "	460.6°
55	45	52.35	47.65	" "	" "	458.6°
60	40	57.42	42.58	" "	" "	455.6°
65	35	62.54	37.46	—	450.5	170
70	30	67.71	32.29	481.9	450.6	120
75	25	72.95	27.05	514.7	452.0	90
80	20	78.24	21.76	546.6	453.5	65
90	10	89.00	11.00	608.9	451.6	10
100	—	100	—	Smp. 657.0°	Kristallisationszeit	140

Bei den Legierungen von 47.5—60 Gewichtsprozenten Aluminium ist in der Tabelle nur die Temperatur des Beginnes der Kristallisation angegeben, da die Temperatur, bei der die Legierungen vollkommen kristallisiert waren, nicht genau ermittelt werden konnte.

Trägt man die in Tabelle I verzeichneten Knicke und Haltepunkte in ein Koordinatensystem ein, dessen Abszissen den Konzentrationen und dessen Ordinaten den Temperaturen proportional sind, so erhält man ein vollständiges Schmelzdiagramm der Magnesium-Aluminiumlegierungen.

Die Schmelzkurve der Magnesium-Aluminiumlegierungen setzt sich aus den vier Ästen  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$  und  $DE$  zusammen. Die Äste  $BC$  und  $CD$  vereinigen sich im deutlich ausgeprägten Maximalpunkt  $C$ . Die Äste  $AB$  und  $BC$  schneiden sich in dem eutektischen

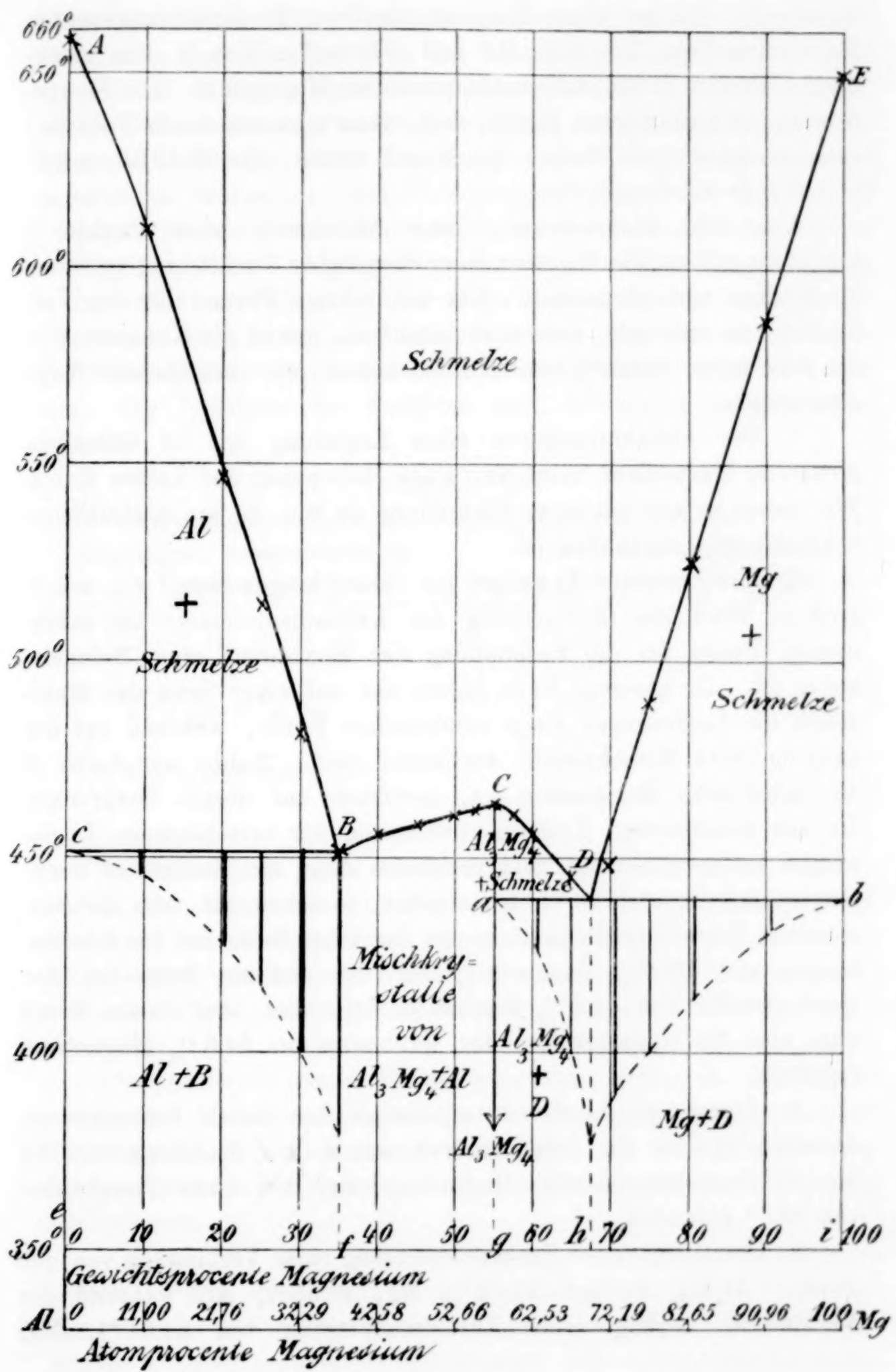


Fig. 2.



Punkte *B*, der bei einer Konzentration von 35 Gewichtsprozenten Magnesium liegt. Die Äste *CD* und *ED* treffen sich in dem eutektischen Punkte *D* bei 68 Gewichtsprozenten Magnesium. Die Temperaturen der eutektischen Punkte sind, wenn man aus den in Tabelle I zusammengestellten Werten die Mittel nimmt, für *B*  $451.6 \pm 1.1^\circ$  und für *D*  $439.9 \pm 1.1^\circ$ .

Aus dem Vorhandensein eines Maximums beim Punkte *C* schließen wir auf die Existenz einer chemischen Verbindung zwischen Magnesium und Aluminium. Um die richtige Formel für die Verbindung zu ermitteln, kommt es darauf an, genau die Konzentration des Maximums festzustellen. Hierbei können wir verschiedene Wege einschlagen:

1. Die Abkühlungskurve einer Legierung mit 55 Gewichtsprozenten Magnesium, zeigt nur einen Haltepunkt und keinen Knick. Wir haben es also mit einer Verbindung zu tun, da ein einheitlicher Schmelzpunkt vorhanden ist.

2. Herr Professor TAMMANN hat darauf hingewiesen,<sup>1</sup> von welchem Wert die Beobachtung der Kristallisationszeit am eutektischen Punkt für die Feststellung des Maximums einer Schmelzkurve ist. In unserem Falle haben nur auf einer Seite des Maximums die Legierungen einen eutektischen Punkt, während auf der anderen Seite Mischkristalle vorhanden sind. Ziehen wir durch *D* die eutektische Horizontale *ab*, errichten auf dieser Senkrechte, die den eutektischen Kristallisationszeiten der verschiedenen Legierungen proportional sind, und verbinden dann die Enden der Senkrechten miteinander durch Kurvenzüge, so sehen wir, daß die entstandene Kurve die Horizontale auf der einen Seite bei der Konzentration von 100 % Magnesium, auf der anderen Seite bei der Konzentration von 54.3 % Magnesium schneidet. Auf diesem Wege wäre also die Konzentration des Maximums bei 54.3 % Magnesium ermittelt.

3. Durch graphische Interpolation der durch Versuche ermittelten Stücke der Schmelzkurve wurde das Maximum bei 54 bis 55 Gewichtsprozenten Magnesium und bei einer Temperatur von  $463^\circ$  gefunden.

4. Die theoretische Zusammensetzung einer Verbindung von der Formel  $\text{Al}_2\text{Mg}_3$  beträgt 57.42 % Mg, 42.58 % Al, während die Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  einer Zusammensetzung von 54.51 % Mg,

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 37, 303.

45.49 % Al entspricht. Nach den unter 1., 2. und 3. aufgeführten Resultaten liegt das Maximum bei 54—55 % Magnesium, wodurch die Formel  $\text{Al}_2\text{Mg}_3$  ausgeschlossen ist, während die Formel  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  übrig bleibt. Gegen die Formel  $\text{Al}_2\text{Mg}_3$  spricht auch noch der Umstand, daß bei einer Legierung von 57.5 % Magnesium ein eutektischer Haltepunkt mit 10 Sekunden Haltezeit vorhanden ist. Dagegen ist wohl vom Standpunkt der Valenztheorie die Formel  $\text{Al}_2\text{Mg}_3$  der Formel  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  vorzuziehen. Um die Formel  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  völlig sicher zu stellen, wurden einige Legierungen in der Nähe des Maximums analysiert, da es immerhin noch möglich erschien, daß die Konzentration der Legierungen durch Abbrand etwas verändert war. Die Resultate der Analysen sind in Tabelle II zusammengestellt:

Tabelle II.

Abgewogene Zusammensetzung in Gewichtsprozenten	Durch Analyse gefunden	
	Gewichtsproz. Mg	Gewichtsproz. Al
52.5 % Mg 47.5 % Al	1. 52.40	47.43
	2. 52.37	47.40
55 % Mg 45 % Al	1. 54.88	45.34
	2. 54.94	45.16
57.5 % Mg 42.5 % Al	1. 57.35	42.60
	2. 57.42	42.54

Korrigiert man nach den Resultaten der Analysen die Konzentration des Maximums, so liegt dieses, wenn man aus den gefundenen Werten die Mittel nimmt, bei 54.91 Gewichtsprozenten Magnesium, während der höchste der beobachteten Schmelzpunkte nach den direkt abgewogenen Substanzmengen bei 55.0 % Magnesium liegt.

Die auf verschiedenen Wegen ermittelten Werte für die Konzentration des Maximums stimmen in den Grenzen der Versuchsfehler gut überein. Wir sind deshalb berechtigt, für die chemische Verbindung zwischen Magnesium und Aluminium die Formel  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  anzunehmen.

Kehren wir nun zur Betrachtung des Schmelzdiagrammes zurück. Durch den Punkt *B* ist ebenfalls die eutektische Horizontale gezogen und die Kurve der eutektischen Zeiten ist in derselben Weise, wie oben geschildert, konstruiert. Wir sehen, daß die eutektische Horizontale von der Kurve bei der Konzentration von 100 %

Aluminium im Punkte *c* geschnitten wird. Auf der anderen Seite des Punktes *B* sind keine eutektischen Haltepunkte vorhanden. Alle Legierungen zwischen 35 und 55 % Magnesium kristallisieren merkwürdigerweise wie chemisch homogene Stoffe. Um dem Leser diese Tatsache vor Augen zu führen, sind in Fig. 3 die Abkühlungskurven von fünf verschiedenen Legierungen zwischen 35 und 55 Gewichtsprozenten Magnesium wiedergegeben.

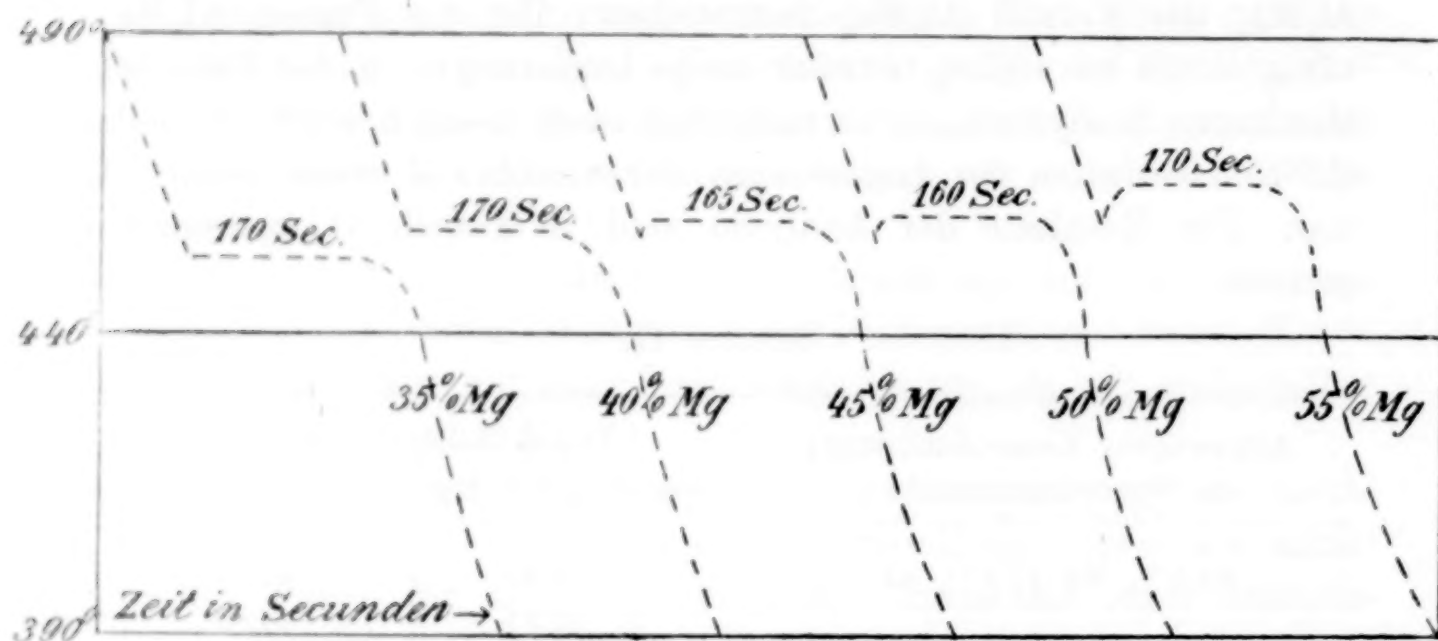


Fig. 3.

Die Zeitdauer der Kristallisation in Sekunden, die jeder Kurve bei ihrem horizontalen Teil beigeschrieben ist, ist bei den verschiedenen Legierungen bis auf  $\pm 5$  Sekunden dieselbe. Außerdem bemerkt man, daß die Zeitdauer, während der sich die Temperatur vollkommen konstant erhält, von 35 % [130 Sekunden] zu 40 % [100 Sekunden] und 45 % [80 Sekunden] Magnesium abnimmt, dann aber zu 50 % [140 Sekunden] und 55 % [150 Sekunden] Magnesium wieder zunimmt. Hierbei ist selbstverständlich das durch die Unterkühlung ausgefüllte Zeitintervall mitgerechnet. Es scheint also, daß die Legierungen zwischen 35 und 55 % Magnesium ein sehr kleines Kristallisationsintervall besitzen. Betreffs der Auffassung dieser Tatsachen stehen wir vor zwei Eventualitäten. Entweder stellt die Reihe der Legierungen von 35—55 % Magnesium eine Reihe von Mischkristallen der Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  mit einer zweiten Verbindung  $\text{Al}_x\text{Mg}_y$  dar, oder dieselbe ist als eine Reihe von Mischkristallen der Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  mit Aluminium zu betrachten. Der ersten Auffassung entspricht Fig. 4.

Wir haben hier zwei Verbindungen, welche sich in allen Verhältnissen miteinander mischen. Die Kurve *abc* gibt die Konzen-



trationen der Mischkristalle an, welche bei der Temperatur  $t$  mit den Schmelzen von der Zusammensetzung  $adc$  im Gleichgewicht sind. Wenn sich die beiden Kurven  $adc$  und  $abc$  stark einander nähern, so kann praktisch ein Mischkristall aus einer solchen Reihe

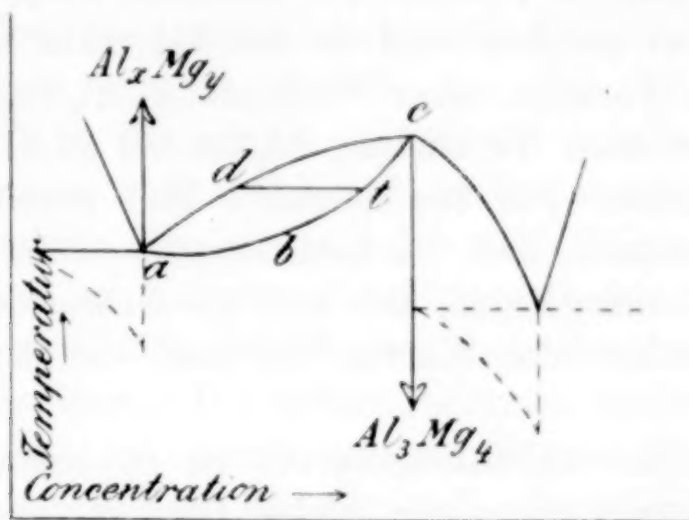


Fig. 4.

von einer Verbindung nach der Form seiner Abkühlungskurve nicht unterschieden werden.

Dasselbe würde der Fall sein, wenn diese Reihe der Mischkristalle als Mischung der Verbindung  $Al_3Mg_4$  mit überschüssigem

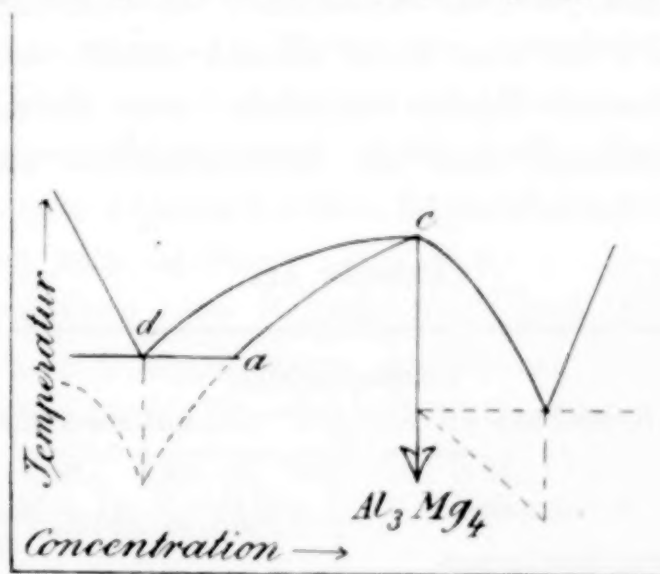


Fig. 5.

Aluminium anzusehen wäre. In diesem Falle würde Figur 5 die Verhältnisse des Gleichgewichtes wiedergeben.

Die Kurve  $ac$  würde die Zusammensetzung der Mischkristalle bestimmen, welche mit den Schmelzen der korrespondierenden Konzentrationen auf der Kurve  $dc$  im Gleichgewicht sind. Diese Lösungen zwischen den Konzentrationen  $a$  und  $c$  würden zu homogenen Mischkristallen erstarren, während die Konzentrationen auf

der Linie  $ad$  und die aluminiumreicheren Legierungen bei der Kristallisation ein Gemenge von gesättigten Mischkristallen der Konzentration  $a$  und reinem Aluminium geben würden. Wenn man sich der zweiten Auffassung anschließt, so braucht die Konzentration des Punktes  $a$  nicht dem Gesetz der multiplen Proportionen zu entsprechen, was in unserem Fall in der Tat nicht zutrifft, da die nächstliegenden Formeln einer Verbindung  $Al_3Mg_2$  bei 37.50 % Magnesium oder einer Verbindung  $Al_2Mg$  bei 32.21 % Magnesium entsprechen würden. Für den speziellen Fall unseres Diagrammes müssen wir annehmen, daß die Konzentrationen der Punkte  $a$  und  $d$  so nahe beieinander liegen, daß sich die Größe der Temperaturdifferenzen zwischen den Kurven  $cd$  und  $ca$  der Beobachtung entzieht.

Zur Form der Abkühlungskurven ist zu bemerken, daß bei der Mehrzahl der Legierungen kleine Unterkühlungen bis zu 3° trotz Rührens und Einimpfens kleiner Kristalle nicht zu vermeiden waren.

Die Zustandsfelder des Diagrammes sind folgende: Oberhalb der Schmelzkurve  $ABCDE$  sind alle Legierungen flüssig. Auf den Feldern, die unten durch eine eutektische Horizontale begrenzt sind, sind Schmelzen mit je einer Kristallart im Gleichgewicht. Unterhalb der Linie  $BC$  ist eine Reihe Mischkristalle vorhanden. Unterhalb der eutektischen Linien bestehen zwei Kristallarten nebeneinander. In Tabelle 3 sind die Zustandsfelder zusammengestellt.

Tabelle III.

Zustandsfelder.			
mit einer Kristallart		mit zwei Kristallarten	
$ABc$	Al + Schmelze	$eBfe$	Al + Mischkristalle mit 35 % Mg
$BCgf$	Mischkristalle von $Al_3Mg_4$ + Al	$aDhg$	$Al_3Mg_4$ + Eutekt. [bestehend aus Mg + $Al_3Mg_4$ ]
$CaD$	$Al_3Mg_4$ + Schmelze	$DCih$	Mg + Eutekt. [bestehend aus Mg + $Al_3Mg_4$ ]
$EDb$	Mg + Schmelze		

Um die aus dem Schmelzdiagramm gezogenen Schlussfolgerungen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurden die Legierungen einer mikroskopisch-metallographischen Prüfung unterzogen. Zu diesem Zwecke wurden die parallel ihrer Längsachse durchschnittenen Reguli angeschliffen und, um die Kontraste zwischen den einzelnen

Kristallarten stärker hervortreten zu lassen, mit zehnprozentiger Salzsäure oder Chlorammoniumlösung geätzt. Hierbei zeigte sich zunächst, daß die Legierungen gut gemischt waren und Saigerungen nicht stattgefunden hatten, wenn während des Abkühlens der Schmelzen diese gut umgerührt waren.

Die Angaben des Diagramms wurden durch die mikroskopische Betrachtung der geätzten Schliffe in allen Punkten bestätigt. Zwischen 0—35 % Magnesium haben wir primär ausgeschiedene Aluminiumkristalle, welche sich auf der Linie  $AB$  bilden, umgeben von dem gesättigten Mischkristall mit 35 % Magnesium. Tafel IV Fig. 1 zeigt uns in 40facher Vergrößerung den mit zehnprozentiger Salzsäure geätzten Schliff einer Legierung mit 20 Gewichtsprozenten Magnesium. Die hellen, teilweise dendritisch geformten Kristalle bestehen aus primär ausgeschiedenem Aluminium; dieses ist von dem gesättigten Mischkristall, der durch das Ätzmittel gleichmäßig geschwärzt ist, umgeben. Eine eutektische Struktur ist in dem sekundär ausgeschiedenen Strukturelement (dem gesättigten Mischkristall) auch bei 300facher Vergrößerung nicht zu erkennen.

Tafel IV Fig. 2 versetzt uns in dasselbe Zustandsfeld bei 30 Gewichtsprozenten Magnesium; das Eutektikum  $B$  hat sehr zugenommen und das primär ausgeschiedene Aluminium ist bei dieser kleineren Konzentration in Form von herrlichen Dendriten auskristallisiert. Dieses sind dieselben Dendriten, welche BOUDOUARD für Kristalle einer Verbindung  $Al_4Mg$  hielt, für welche Annahme auf Grund des neu ausgearbeiteten Zustandsdiagrammes kein Grund mehr vorhanden sein dürfte.

Die Betrachtung der Schliffe aus dem Konzentrationsgebiet unter der Linie  $BC$  ergab auch nach dem Ätzen keine sichtbare kristallinische Struktur. Die Schliffe hatten ein vollkommen gleichmäßiges Aussehen, was ja für ein Konglomerat aus homogenen Mischkristallen charakteristisch ist.

Tafel IV Fig. 3 führt uns in unmittelbarer Nähe der reinen Verbindung  $Al_3Mg_4$ . Wir haben hier das Photogramm eines Schliffes mit 55 Gewichtsprozenten Magnesium, der mit zehnprozentiger Ammonchloridlösung geätzt ist. Wir sehen weiße, primär ausgeschiedene Kristalle der Verbindung  $Al_3Mg_4$ , umgeben von wenig Eutektikum  $D$ , das aus kleinen Kristallen der Verbindung  $Al_3Mg_4$  und aus kleinen Magnesiumkristallen besteht, die bei starker Vergrößerung sichtbar sind. Auf dem Photogramm erscheint das Eutektikum durch das Ätzen gleichmäßig schwarz. Um die Kristall-



form der weissen Verbindungskristalle möglichst anschaulich zu machen, wurde eine Stelle des Schliffes photographiert, an der die Kristalle möglichst vollkommen von Eutektikum eingeschlossen, an der also mehr Eutektikum *D* vorhanden war als auf dem übrigen Schliff. Einen Schliff mit 60 Gewichtsprozenten Magnesium zeigt uns Tafel IV Fig. 4, ebenfalls mit zehnprozentiger Ammonchloridlösung geätzt. Die primär ausgeschiedenen Kristalle der Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  sind hier reihenförmig angeordnet. Sie sind ebenfalls umgeben von Eutektikum *D*.

In dem Zustandsgebiet unter der Linie *DE* müssen primär ausgeschiedene Magnesiumkristalle, umgeben von Eutektikum *D*, vorhanden sein. Tafel IV Fig. 5 zeigt uns das Photogramm eines Schliffes mit 70 Gewichtsprozenten Magnesium. Der Schliff ist mit zehnprozentiger Ammonchloridlösung geätzt. Wir sehen primär ausgeschiedene, schwarze Magnesiumkristalle von verzweigter Struktur, umgeben von einem grauen Eutektikum, das sich aus kleinen geschwärzten Magnesiumkristallen und kleinen weissen Kristallen der Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  zusammensetzt. Die baumzweigartigen schwarzen Kristalle auf Fig. 5 werden von BOUDOUARD für Kristalle einer Verbindung  $\text{AlMg}_2$  gehalten, jedoch dürfte diese Ansicht auf Grund des neu ausgearbeiteten Zustandsdiagrammes hinfällig geworden sein. Einen Schliff mit 80 Gewichtsprozenten Magnesium zeigt uns Tafel IV Fig. 6. Der Schliff ist ebenfalls mit zehnprozentiger Ammonchloridlösung geätzt. Wir sehen primär ausgeschiedene geschwärzte Magnesiumkristalle, umgeben von Eutektikum *D*.

Die allgemeinen Eigenschaften der Magnesium-Aluminiumlegierungen werden durch das Vorhandensein der Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  bedingt. Die Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  kristallisiert unter Blasenbildung. Infolgedessen wird beim Abkühlen und Kristallisieren ein Teil der Schmelze nach oben aus dem Regulus herausgedrängt und nach dem Erkalten hängt daher bei den Legierungen, die eine grössere Menge primär ausgeschiedener Verbindung enthalten, an der grauen oxydierten Oberfläche des Regulus ein glänzender Metalltropfen. Die Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  ist von silberweisser Farbe und ausserordentlich brüchig, grössere Stücke derselben lassen sich leicht zwischen den Fingern zerbrechen. Die Sprödigkeit der Magnesium-Aluminiumlegierungen nimmt von der Konzentration der reinen Verbindung nach beiden Seiten hin ab. Die in der Technik unter dem Namen Magnalium verwandten Legierungen enthalten zwischen 5—30 % Magnesium. Diese Legierungen besitzen etwa die Eigen-

schaften des Messings und werden nach MIETHE<sup>1</sup> zur Anfertigung von Schrauben und Schraubenmutter, zur Herstellung von Draht usw. verwandt. Ihre Härte wächst mit steigendem Magnesiumgehalt. Aus unserem Diagramm ist zu ersehen, daß die letzte Legierung dieser Gruppe 35 % Magnesium enthält. Von 35—55 % Magnesium bestehen die Legierungen aus homogenen Konglomeraten von Mischkristallen, welche hart und spröde sind, sich aber durch außerordentliche Polierfähigkeit auszeichnen. Hierauf hat auch schon MIETHE hingewiesen, welcher vermutet, daß diese Legierungen eine besondere Bedeutung als Spiegelmetall gewinnen könnten. In der Tat geben die Legierungen von 35—55 Gewichtsprozenten Magnesium nach dem Anschleifen tadellos spiegelnde Flächen, weil sie nur aus einer Kristallart bestehen. Die Legierungen mit 55—68 % Magnesium bestehen aus Kristallen der harten Verbindung  $\text{Al}_3\text{Mg}_4$  und des weicheren Eutektikums *D*. Sie geben deshalb auch nach dem Schleifen keine vollkommen ebenen Flächen. Für die Darstellung des Spiegelmetalles wäre wohl noch die Beobachtung, daß sich in den Legierungen von 50—55 % Magnesium häufig Blasen bilden, von Bedeutung. Danach sind die für Spiegelmetall geeigneten Legierungen die von 35—50 % Magnesium. Die magnesiumreichen Legierungen von 68—100 % Magnesium dürften wohl wenig Anwendung finden, weil sie sich infolge von Oxydation an der Luft nicht gut halten, was seinen Grund in der Anwesenheit von freiem [d. h. primär ausgeschiedenem] Magnesium hat.

Zum Schluß möchte ich mir erlauben, Herrn Prof. TAMMANN für die Anregung zu dieser Arbeit und seinen freundlichen Rat und Beistand meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

<sup>1</sup> Verh. d. Ver. z. Förd. d. Gewerbfl. 1900, S. 93.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 20. April 1905.

**Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für anorganische  
Chemie der Universität Göttingen.**

XI.

**Über Gold-Nickellegierungen.**

Von

M. LEVIN.

Mit 1 Figur im Text.

Über Gold-Nickellegierungen liegen nur zwei Untersuchungen aus dem Anfange des vorigen Jahrhunderts vor. C. HATCHETT<sup>1</sup> hat wesentlich vom Standpunkt des Münztechnikers aus einige Gold-Nickellegierungen untersucht, und W. LAMPADIUS<sup>2</sup> hat gefunden, daß eine Legierung von 50 % Goldgehalt bei Zimmertemperatur dieselbe magnetische Permeabilität hat wie reines Nickel.

Ich habe nach der Arbeitsmethode, die von GUERTLER und TAMMANN<sup>3</sup> bei der Untersuchung der Nickel-Kobaltlegierungen angewandt ist, das Schmelzdiagramm der Gold-Nickellegierungen aufgenommen. Die Schmelzungen wurden im elektrisch geheizten Kohlenrohrföfen vorgenommen, nur die Legierungen von 20 % und 40 % Nickelgehalt wurden auf dem Gebläse geschmolzen.

Die aus den Abkühlungs- und Erhitzungskurven abgelesenen Resultate sind in Tabelle I wiedergegeben und in Figur 1 graphisch dargestellt. Die Temperaturangaben sind nach dem Luftthermometer korrigiert.

Die Abkühlungskurven der Legierungen von 5—20 % und 50—70 % Nickelgehalt weisen deutlich ein Kristallisationsintervall auf, an das sich bei der Legierung von 40 % Nickel ein horizon-

<sup>1</sup> *Phil. Trans.* **93** (1803), 43.

<sup>2</sup> *Schweigg. Journ.* **10** (1814), 174.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 353.



tales Kurvenstück anschließt, das auf eutektische Kristallisation deutet; bei den Legierungen von 80 und 90 % konnten nur die oberen Knicke beobachtet werden.

Tabelle I.

Gewichts- prozente Nickel	Beginn der Kristallisation beim Abkühlen	Ende des Schmelzprozesses beim Erhitzen	Ende der Kristallisation beim Abkühlen
5	1008°	1001°	955°
10	994		946
20	965		949
40	1133		947
50	1190	1227	964
60	1233	1253	948
70	1305	1315	950
80	1345	1345	
90	1378	1379	

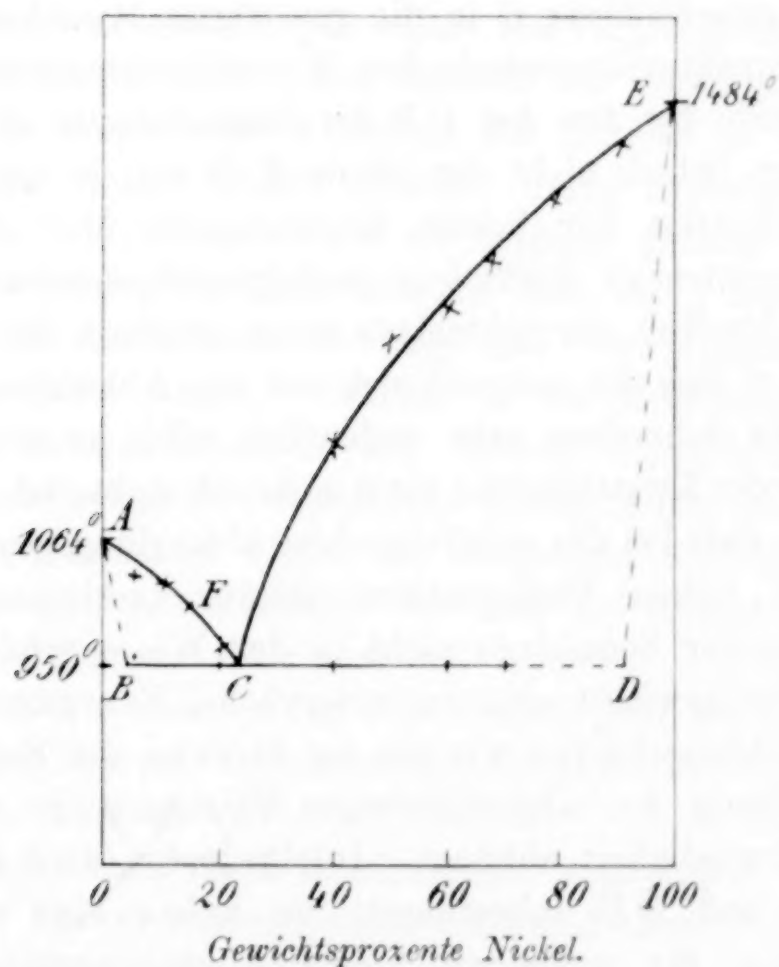


Fig. 1.

Wie die Figur zeigt, weist die Schmelzkurve ein Maximum oder einen Knick, woraus auf die Existenz einer Verbindung geschlossen werden könnte, nicht auf.

Die Tatsache, daß die eutektische Kristallisation nur bei der Legierung von 40 % ausgeprägt ist, die Abkühlungskurven der anderen Reguli bei der gleichen Temperatur aber nur einen Knick aufweisen, deutet darauf hin, daß hier nicht einfache eutektische Kristallisation der reinen Metalle vorliegt, sie macht es vielmehr wahrscheinlich, daß Gold und Nickel 2 Reihen von Mischkristallen bilden, die durch eine Lücke getrennt sind, ein Schluß, der durch die Betrachtung der Schiffe bestätigt wurde. Im idealen Falle würde nach ROOZEBOOM<sup>1</sup> in einem Punkte *F* des Astes *AC* der Schmelzkurve die Schmelze im Gleichgewicht mit einem Mischkristall sein, dessen Zusammensetzung durch den Schnittpunkt der Kurve *AB* mit der durch *F* gelegten Horizontalen gegeben wird. Sinkt die Temperatur des Systems, so ändert sich die Zusammensetzung der Schmelze längs *FC*, die des Mischkristalls längs *AB*. Ist die Gesamtkonzentration kleiner oder gleich *B*, so resultiert schließlich ein homogenes Kristallgemenge, ist sie größer als *B*, so zerfällt, wenn die Temperatur die Horizontale *BD* erreicht hat, die Schmelze von der Zusammensetzung *C* in die gesättigten Mischkristalle *B* und *D*, so daß 2 Strukturelemente in dem Kristallkonglomerate existieren. Ähnliches würde für den Ast *CE* der Schmelzkurve gelten.

Hier liegt jedoch nicht der ideale Fall vor, in dem die eutektische Kristallisation der beiden Mischkristalle über ein größeres Konzentrationsintervall deutlich zu verfolgen ist, sondern es kristallisiert der größte Teil der Schmelzen schon oberhalb der eutektischen Temperatur, so daß der untere Knick auf den Abkühlungskurven der nickelreicheren Schmelzen sehr undeutlich wird; so erklärt es sich, daß das Ende der Kristallisation nicht mehr erkennbar ist. Es ist ferner zu bemerken, daß bei der relativ großen Abkühlungsgeschwindigkeit, die sich bei hohen Temperaturen schwer verkleinern läßt, die Kristallisation der Schmelzen nicht in der Weise erfolgt, die einer Folge von Gleichgewichtszuständen entspräche. Es ergibt sich vielmehr aus den Abkühlungskurven wie aus der Struktur der Reguli, daß die Zusammensetzung der abgeschiedenen Mischkristalle von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängt. Infolgedessen wird die Lage der Kurven *AB* und *BE* unbestimmt; sie haben eine wohldefinierte Bedeutung nur für unendlich kleine Abkühlungsgeschwindigkeit. Von einer genaueren Ausarbeitung des Diagramms, die sich vor allem auf die Festlegung der Kurven *AB* und *DE* erstrecken

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 30 (1899), 385.

müßte, habe ich deshalb Abstand genommen, es schien mir ein Interesse dafür auch kaum vorzuliegen. Die Verhältnisse in diesen Teilen des Diagramms sind ähnlich denen, die HÜTTNER<sup>1</sup> und TAMMANN<sup>1</sup> an der kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen der Antimon-Wismutlegierungen beobachtet und gedeutet haben.

Der aus den Abkühlungskurven erschlossene Befund wird durch die mikroskopische Betrachtung der Schliffe bestätigt. Auf den Schliffen konnte eine Kristallart, die für eine Verbindung gesprochen hätte, nicht erkannt werden. Die Reguli von 20—90 % Nickel weisen deutlich zwei nebeneinandergelagerte Strukturelemente auf, von denen das eine durch Salpetersäure leicht angegriffen wird, das andere langsam, während die von 5 % und 10 % größtenteils homogen sind. Die Menge der leicht angreifbaren Kristalle nahm, wie sich an sehr langsam abgekühlten Reguli erkennen liefs, nach der Seite höherer Nickelkonzentrationen merklich zu.

Eine Bestätigung der oben ausgesprochenen Auffassung, daß Mischkristalle vorliegen, deren Zusammensetzung nicht dem Gleichgewichtszustande entspricht, gab weiter ein Vergleich der schnell und langsam gekühlten Schliffe. Der Einfluß der Abkühlungsgeschwindigkeit auf das strukturelle Aussehen der Schliffe ist ein sehr bedeutender. Salpetersäure griff Schliffe, deren Nickelgehalt größer als *C* war, viel stärker an, wenn sie langsam gekühlt waren. Die Differenz der beiden Strukturelemente trat sehr deutlich hervor, während durch nochmaliges Erhitzen und vorsichtiges Kühlen die Struktur homogener wurde. Während in der Serie schnell gekühlter Schliffe das Mengenverhältnis der beiden Strukturelemente von 50—90 % Nickelgehalt fast das gleiche schien, wuchs nach langsamer Abkühlung in prägnanter Weise mit steigender Nickelkonzentration die Masse der geätzten Kristalle, die sich auf Kosten der anderen Art vergrößert hatten. Daß sich bei schneller Abkühlung Mischkristalle mittlerer Konzentration abscheiden, geht auch noch daraus hervor, daß Schliffe mit wachsendem Goldgehalt immer schwerer zu ätzen sind; so konnten die von 5 und 10 % Ni-Gehalt nur durch Behandlung mit verdünntem Königswasser angegriffen werden.

Bei 323° besitzt Nickel<sup>2</sup> einen Umwandlungspunkt. Dort geht mit steigender Temperatur eine Kristallart von relativ großer magnetischer Permeabilität in eine nicht oder sehr wenig permeable

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 44 (1905), 1.

<sup>2</sup> B. HILL, Verh. deutsch. phys. Ges. [4] 15 (1902), 194.



über. Mit Hilfe einer empfindlichen, horizontal schwingenden Magnetnadel habe ich die Erscheinung auch für die Gold-Nickellegierungen verfolgt. Das Vorhandensein der Permeabilität konnte auf diesem Wege noch bei einem Gehalt von 10 % Ni nachgewiesen werden. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle II enthalten.

Tabelle II.

Nickelgehalt in Prozenten	Temperaturen	
	des Verschwindens der Permeabilität	der Wiederkehr der Permeabilität
100	328	320
90	345	321
80	339	313
70	328	321
60	333	314
50	329	315
40	334	321
20	338	310
10	325	302

Innerhalb der Versuchsfehler erweist sich also die Umwandlung als reversibel und die Umwandlungstemperatur der Nickellegierungen als unabhängig vom Goldgehalt; da in allen Konzentrationen der eine gesättigte Mischkristall von hohem Nickelgehalt vorhanden ist, dem wahrscheinlich allein die Eigenschaft der Permeabilität zukommt, so ist dieser Befund wohl verständlich. Es besteht ferner keine merkliche Differenz zwischen den Temperaturen, bei denen das reine Nickel beziehungsweise die Legierungen ihre Permeabilität für den Magnetismus verlieren, hieraus kann entweder geschlossen werden, daß die Konzentration des nickelreichen gesättigten Mischkristalls sehr nahe der des reinen Nickels liegt, oder daß die Umwandlungstemperatur des Nickels unabhängig ist vom Goldgehalt.

Herrn Prof. TAMMANN spreche ich für seine gütige Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

*Göttingen, Institut für anorganische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen 20. April 1905.

# Studien über die Verbindungen des Rutheniums mit Sauerstoff.

Von

A. GUTBIER und F. RANSOHOFF.

## Theoretischer Teil.

Über die Sauerstoffverbindungen des Rutheniums ist bisher relativ nur wenig bekannt geworden, da nur der Entdecker des Elementes CLAUS<sup>1</sup> und außerdem noch DEBRAY und JOLY<sup>2</sup> über derartige Oxyde gearbeitet haben, und sonst nur kurze Angaben von DEVILLE und DEBRAY,<sup>3</sup> sowie von FREMY<sup>4</sup> gemacht worden sind.

Während CLAUS auf Grund seiner Untersuchungen die Existenz eines Monoxydes  $\text{RuO}$ , eines Sesquioxydes  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ , eines Dioxydes  $\text{RuO}_2$ , eines Trioxydes  $\text{RuO}_3$  und schließlich eines Tetroxydes  $\text{RuO}_4$ , zu denen noch die Hydrate des Sesquioxydes  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$  und des Dioxydes  $\text{Ru}(\text{OH})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  zu rechnen sind, annimmt, kommen DEBRAY und JOLY zu dem Schlusse, daß die an Sauerstoff ärmste Verbindung das Dioxyd  $\text{RuO}_2$  sei; nach ihnen existieren ferner noch das Ruthensäureanhydrid  $\text{RuO}_3$ , das Heptaruthensäureanhydrid  $\text{Ru}_2\text{O}_7$  und das Tetraoxyd  $\text{RuO}_4$ , sowie gemischte Oxyde, die als Gemenge des Dioxyds und des Trioxyds aufgefaßt und mit den Formeln  $\text{Ru}_2\text{O}_5$  und  $\text{Ru}_4\text{O}_9$  belegt werden. An Stelle des von CLAUS durch Neutralisation von Kaliumruthenat mit Salpetersäure erhaltenen Sesquioxydhydrats gewannen DEBRAY und JOLY einen Niederschlag von der

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 56, 257; 59, 234; 63, 359. — *Journ. prakt. Chem.* 42, 364. — *Ann. phys.* 64, 192 und 622; 65, 200. — *Petersb. acad. Bull.* 3, 353. — *J. B.* 1855, 444. — „Beiträge zur Chemie der Platinmetalle“. (Dorpat 1854.) — *Lieb. Ann.* 107, 129. — *Journ. prakt. Chem.* 76, 24.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 106, 328 u. 1494.

<sup>3</sup> *Ann. chim. phys.* [3] 56, 385. — *Compt. rend.* 80, 457; 83, 297; 87, 441; 94, 15.

<sup>4</sup> *Compt. rend.* 38, 1008. — *Ann. chim. phys.* [3] 44, 385.

Zusammensetzung  $\text{Ru}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  und später hat JOLY<sup>1</sup> noch angegeben, daß das von CLAUS beschriebene Rutheniumdioxydhydrat Stickoxyd enthalte.

So gestaltet sich denn unsere Kenntnis von den Rutheniumoxyden wie folgt:

nach CLAUS	nach DEBRAY und JOLY
RuO	—
$\text{Ru}_2\text{O}_3$	—
$\text{Ru}_2(\text{OH})_6$	$\text{Ru}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$
$\text{RuO}_2$	$\text{RuO}_2$
$\text{Ru}(\text{OH})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	—
—	$\text{Ru}_2\text{O}_5$
—	$\text{Ru}_4\text{O}_9$
$\text{RuO}_3$	$\text{RuO}_3$
—	$\text{Ru}_2\text{O}_7$
$\text{RuO}_4$	$\text{RuO}_4$

Durch unsere Untersuchungen konnten wir nachweisen, daß die Existenz des Dioxyds  $\text{RuO}_2$  und des Tetroxyds  $\text{RuO}_4$  unbedingt gesichert ist, und daß man an der Existenz des Rutheniumsäureanhydrids  $\text{RuO}_3$  und des Heptaruthensäureanhydrids  $\text{Ru}_2\text{O}_7$  nicht zweifeln kann, wenn auch beide Sauerstoffverbindungen nicht zu isolieren sind; es existieren nämlich wohlcharakterisierte Salze der Zusammensetzung  $\text{X}_2\text{RuO}_4$  und  $\text{XRuO}_4$ , die an und für sich sehr beständig sind, aber bei dem Versuche, aus ihnen die entsprechenden Säuren resp. Anhydride zu isolieren, in höchst komplizierter, bisher noch nicht völlig aufgeklärter Weise zerfallen.

In nicht ganz reinem Zustande — nämlich mit geringen Mengen von Alkali verunreinigt — haben wir das Hydrat des Rutheniumsesquioxyds isolieren und durch Analysen des bei dem Erhitzen im Kohlensäurestrom erhaltenen Zwischenproduktes die Existenz des Rutheniumsesquioxyds  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  selbst sehr wahrscheinlich machen können.

Weniger Glück hatten wir bei den Versuchen, das Hydrat des Dioxyds  $\text{Ru}(\text{OH})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  darzustellen;<sup>2</sup> die nach der Vorschrift von CLAUS erhaltenen Produkte ließen sich auf keine Weise von Alkali befreien, so daß die Analysen übereinstimmende Zahlen nicht lieferten. Trotzdem ist es aber vielleicht auf einem anderen

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 107, 994.

<sup>2</sup> Vergl. A. GUTBIER und C. TRENNER.



Wege — wenn nämlich die Schwefelverbindungen des Rutheniums genauer untersucht sind — möglich, einen Beweis für die Existenz dieses Hydrats zu erbringen; wir fanden nämlich, daß die salzsaure Lösung unserer — Stickoxyd übrigens nicht enthaltenden — Produkte sich gegen Schwefelwasserstoff ganz anders verhält, als die Lösung der Rutheniums sesquioxydsalze.<sup>1</sup>

Absolut zu verneinen ist nicht allein die Existenz des von CLAUS beschriebenen Monoxyds  $\text{RuO}$ , sondern auch die Existenz aller der von DEBRAY und JOLY erhaltenen Verbindungen  $\text{Ru}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ru}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ru}_4\text{O}_9$ ; von diesen genannten Oxyden läßt sich auch nicht ein einziges in reinem und einheitlichem Zustande gewinnen, ja, das sogen.  $\text{Ru}_4\text{O}_9$  entsteht nach DEBRAY und JOLY unter Bedingungen, die zur quantitativen Verflüchtigung des Rutheniums in Gestalt seines Tetroxyds unbedingt führen müssen!

### Experimenteller Teil.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit dem chemisch reinem Ruthenium ausgeführt, welches wir der Liebenswürdigkeit der Firma G. SIEBERT in Hanau verdanken und über dessen Bereitung A. GUTBIER und C. TRENKNER<sup>2</sup> bereits berichtet haben; auch die Analysen wurden in der beschriebenen Weise ausgeführt. Analytische Schwierigkeiten bereiteten uns allerdings die wasserhaltigen Oxyde, bei denen es uns darauf ankam, die Menge des chemisch gebundenen Wassers genau zu bestimmen. Auf Grund eingehender Versuche gelang es uns aber doch, eine ebenso einfache wie genaue Methode auszuarbeiten, als wir fanden, daß derartige Hydroxyde im Kohlensäurestrome schon bei geringer Erhöhung der Temperatur die gesamte Menge des Wassers abspalten, ohne daß das Gewicht des zurückbleibenden Oxyds auch bei längerem Erhitzen in diesem Gasstrome irgendwie verändert wurde.

#### I. Die Versuche, das

#### Rutheniummonoxyd, $\text{RuO}$ ,

darzustellen, welches CLAUS<sup>3</sup> durch Glühen eines aus Rutheniumchlorür und calcinierter Soda bestehenden Gemenges im Kohlensäurestrome als schwarzgraugefärbtes, metallisch aussehendes und in

<sup>1</sup> Nähere Untersuchung dieser Reaktionen behalte ich mir vor. A. G.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> l. c.

Säuren unlösliches Pulver erhalten zu haben glaubte, mußten von vornherein als vergeblich angesehen werden, nachdem es A. GUTBIER und C. TRENNER<sup>1</sup> nicht gelungen war, das Rutheniumchlorür darzustellen.

Wir haben aber natürlich trotzdem sehr eingehende Versuche angestellt und uns zunächst noch einmal gründlich, aber leider wieder vergeblich abgemüht, das Rutheniumchlorür darzustellen.<sup>2</sup>

Nachdem aber nur wieder die von A. GUTBIER und C. TRENNER aufgefundenen Tatsachen konstatiert werden konnten, erhitzen wir das in größeren Mengen erhaltene, aus 64.80% Ruthenium und 35.20% Chlor durchschnittlich bestehende Reaktionsprodukt genau nach der Vorschrift von CLAUS mit Soda im Kohlensäurestrom, zogen das Reaktionsgemisch mit Wasser quantitativ aus und erhielten so eine, in Säuren unlösliche, metallisch aussehende Substanz, welche aber bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> U. A. wurden folgende Versuche ausgeführt:

a) Ruthenium im Chlorstrom bei ca. 600° 5 Stunden lang erhitzt lieferte ein Präparat mit 75.50% Ruthenium:

0.2664 g Substanz: 0.2012 g Ru.

Berechnet für RuCl<sub>2</sub>:

58.92% Ru

Gefunden:

75.50% Ru.

b) Ruthenium im Chlorstrom bei 400—500° 2 Stunden lang erhitzt lieferte ein Produkt mit 77.09% Ruthenium:

0.2052 g Substanz: 0.1582 g Ru.

Berechnet für RuCl<sub>2</sub>:

58.92% Ru

Gefunden:

77.09% Ru.

c) Ruthenium im Chlorstrom bei 250—350° einige Stunden erhitzt, lieferten ein Präparat mit 97.90% Ruthenium:

1. 0.2056 g Substanz: 0.2013 g Ru.

2. 0.0808 g „ 0.0791 g Ru.

Berechnet für RuCl<sub>2</sub>:

58.92% Ru

Gefunden:

1. 97.90% Ru 2. 97.88% Ru.

d) Ruthenium im Chlorstrom genau nach der Vorschrift von CLAUS 4 Stunden lang erhitzt, lieferte ein Präparat mit ca. 64.80% Ruthenium:

1. 0.1006 g Substanz: 0.0650 g Ru.

2. 0.1234 g „ 0.0802 g Ru.

Berechnet für RuCl<sub>2</sub>:

58.92% Ru

Gefunden:

1. 64.61% Ru 2. 64.99% Ru.

In allen diesen Reaktionsprodukten wurde Chlor mit größter Genauigkeit qualitativ nachgewiesen.

1. 0.1676 g Substanz: 0.1206 g Ru.
2. 0.0801 g „ 0.0577 g Ru.

Berechnet für RuO:	Gefunden:	
86.40% Ru	1. 71.96% Ru	2. 72.03% Ru.

Die Wiederholung des Versuches ergab ungefähr das gleiche Resultat:<sup>1</sup>

1. 0.1009 g Substanz: 0.0706 g Ru.
2. 0.1100 g „ 0.0772 g Ru.

Berechnet für RuO:	Gefunden:	
86.40% Ru	1. 69.99% Ru	2. 70.18% Ru.

Nachdem noch mehrere andere, in der gleichen Weise ausgeführte Versuche im grofsen und ganzen dasselbe Resultat ergeben und niemals zur Bildung des Rutheniummonoxyds geführt hatten, erhitzen wir metallisches Ruthenium mit Soda gemengt im Kohlensäurestrom; aber auch hier erhielten wir stets Produkte, die einen geringeren Gehalt an Ruthenium besaßen, als dem Monoxyde entsprechen würde.

Die Analysen derartiger Reaktionsprodukte lieferten z. B. folgende Zahlen:

1. 0.1704 g Substanz: 0.1260 g Ru.

Berechnet für RuO:	Gefunden:
86.40% Ru	73.94% Ru.

2. 0.1209 g Substanz: 0.0906 g Ru.

Berechnet für RuO:	Gefunden:
86.40% Ru	74.93% Ru.

3. 0.1030 g Substanz: 0.0741 g Ru.

Berechnet für RuO:	Gefunden:
86.40% Ru	71.94% Ru.

Auf Grund aller von uns erhaltenen Resultate müssen wir annehmen, daß das Rutheniummonoxyd nicht existiert!

<sup>1</sup> In allen diesen Produkten konnte Chlor nicht nachgewiesen werden.



## II. Das

Rutheniums sesquioxyd,  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ ,

glaubte CLAUS<sup>1</sup> dadurch erhalten zu haben, daß er pulverförmiges Ruthenium in einem Platintiegel an der Luft stark glühte; hierbei nahm das Metall 23—24% Sauerstoff auf und verwandelte sich in eine schwarzblaugefärbte Masse, die bei weiterem Glühen an der Luft noch mehr Sauerstoff aufnahm, ohne sich aber quantitativ in Rutheniumdioxyd zu verwandeln.

DEBRAY und JOLY<sup>2</sup> haben diesen Versuch bereits einmal wiederholt und sind zu dem Resultate gekommen, daß die Angaben von CLAUS<sup>3</sup> nicht den wirklich obwaltenden Verhältnissen entsprechen;<sup>4</sup>

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> l. c.

<sup>4</sup> DEBRAY und JOLY äußern sich hierzu folgendermaßen:

„Chauffés au moufle à la température du rouge vif, le ruthénium s'oxyde rapidement tout d'abord; il prend la couleur bleue caractéristique du bioxyde. Il a fixé:

Au bout de:	Oxygène pour 100:
1 <sup>h</sup>	16.62
3 <sup>h</sup>	20.18
4 <sup>h</sup>	20.91
5 <sup>h</sup>	21.28

Puis l'absorption d'oxygène devient d'une extrême lenteur. La transformation en bioxyde  $\text{RuO}_2$  ( $\text{Ru} = 52$ ) exigerait une augmentation de poids de 23.53 pour 100. Chauffés dans un courant d'oxygène au rouge sombre, dans une tube de verre, divers échantillons de métal nous ont donné des augmentations de poids inférieurs ou supérieurs aux précédents, sans qu'il fût possible d'atteindre la composition du bioxyde. Il en fut de même au rouge vif; bien que la matière présentât la couleur et l'aspect cristallin de l'oxyde sublimé, sa composition était loin de correspondre à la formule  $\text{RuO}_2$ .

Dans toutes ces expériences, le ruthénium n'a été que superficiellement oxydé. Si, en effet, on le pulvérise dans un mortier d'agate et si on le chauffe de nouveau dans un courant d'oxygène on rouge blanc pendant plusieurs heures, on finit par la transformation entièrement en une matière d'un beau bleu indigo, cristalline, dont la composition diffère peu de celle du bioxyde:

	Calculé:	Trouvé:
Ru	76.47	76.81
O <sub>2</sub>	23.53	—
	100.00	

La formation d'un sesquioxyde  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ , déduite par CLAUS d'une expérience, dans laquelle le ruthénium avait absorbé de 18 à 19 pour 100 oxygène (calculé  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ : 18.75) n'est donc par admissible.“

aber abgesehen davon, daß die gültigen Atomgewichtszahlen schon erheblich zur Schwächung der von DEBRAY und JOLY angegebenen Analysenresultate beitragen, sind die Ausführungen der genannten Forscher mitsamt dem diktatorischen Schlußsatze doch etwas mangelhaft, da DEBRAY und JOLY an Stelle von Luft einfach Sauerstoff verwendet haben.

Aus diesem Grunde haben wir den Versuch von CLAUS im engsten Anschlusse an die Angaben dieses Forschers mehrfach wiederholt.

Wir verfahren so, daß wir eine Menge von reinstem, feingepulvertem Ruthenium, das wir zuerst im Wasserstoffe und dann im Vakuum erhitzt hatten, in einen bis zur Gewichtskonstanz ge-  
glühten Platintiegel genau einwogen; dieser wurde bei dem ersten und zweiten Versuche in eine nach dem Vorschlage von O. BRUNCK<sup>1</sup> durchlochte Asbestplatte eingehängt, während er bei dem dritten Versuche erst noch in einen zweiten geräumigen Platintiegel eingestellt wurde.

Die offenen Tiegel wurden nun vorsichtig zunächst mit einem Mikrobrenner und dann mit einem großen Bunsenbrenner — ev. auch mit der Flamme des Teclubrenners oder vor dem Gebläse — bis zum konstanten Gewichte erhitzt und in bestimmten Zeitabschnitten gewogen.<sup>2</sup>

Wir erhielten folgende Resultate:<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* 34, 171; vergl. auch A. GUTBIER u. G. BRUNNER, *Zeitschr. angew. Chem.* 17, 1137.

<sup>2</sup> Bei dem ersten und zweiten Versuche war ein ausgeglühter, sehr dünner und kurzer Platindraht mit eingewogen worden, mit welchem das Ruthenium von Zeit zu Zeit — d. h. jedesmal vor dem erneuten Erhitzen — durchgerührt wurde; auch wurde bei diesen beiden Versuchsreihen das Glühprodukt jedesmal quantitativ in eine Achatschale übergeführt und darin fein zerrieben.

Obwohl wir uns natürlich bemühten, so exakt, wie nur irgend möglich zu arbeiten, waren bei dieser letztgenannten Operation sehr geringe Substanzverluste, die wir allerdings nur mittels der von uns immer angewandten Schwingungsmethode bei den Wägungen konstatieren konnten, nicht zu vermeiden; um aber die Tabellen für den Leser nicht zu unübersichtlich gestalten, haben wir die Zahlen immer auf das Gewicht der vorhergehenden umgerechnet und alle Zahlen, wie üblich abgerundet.

<sup>3</sup> Die erste Versuchsreihe wurde von Herrn F. RANSCHOFF, die zweite und dritte von mir ausgeführt.

A. GUTBIER.

Versuch Nr. 1.

Angewandt: 0.2645 g Ru.

Erhitzungsdauer im ganzen	Gewicht in g	Sauerstoffzunahme	
		in g	in ‰
$1\frac{1}{2}^h$	0.3172	0.0527	19.99
1 <sup>h</sup>	0.3179	0.0634	23.89
2 <sup>h</sup>	0.3317	0.0672	25.02
3 <sup>h</sup>	0.3326	0.0681	25.70
4 <sup>h</sup>	0.3342	0.0697	26.35
5 <sup>h</sup>	0.3353	0.0708	26.77
6 <sup>h</sup>	0.3353	0.0708	26.77
7 <sup>h</sup>	0.3353	0.0708	26.77
8 <sup>h</sup>	0.3353	0.0708	26.77
9 <sup>h</sup>	0.3354	0.0709	26.81
10 <sup>h</sup>	0.3354	0.0709	26.81

Versuch Nr. II.

Angewandt: 0.3804 g Ru.

Erhitzungsdauer im ganzen	Gewicht in g	Sauerstoffzunahme	
		in g	in ‰
1 <sup>h</sup>	0.4649	0.0845	22.2
$1\frac{1}{2}^h$	0.4748	0.0944	24.8
2 <sup>h</sup>	0.4772	0.0968	25.4
$2\frac{1}{2}^h$	0.4800	0.0996	26.2
$3\frac{1}{2}^h$	0.4819	0.1015	26.6
4 <sup>h</sup>	0.4823	0.1019	26.79
5 <sup>h</sup>	0.4830	0.1026	27.12
6 <sup>h</sup>	0.4836	0.1030	27.08
7 <sup>h</sup>	0.4834	0.1028	27.03
8 <sup>h</sup>	0.4834	0.1028	27.03

Versuch Nr. III.

Angewandt: 0.1900 g Ru.

Erhitzungsdauer im ganzen	Gewicht in g	Sauerstoffzunahme	
		in g	in ‰
10'	0.2024	0.0124	6.52
20'	0.2228	0.0328	17.56
35'	0.2268	0.0368	19.36
50'	0.2300	0.0400	21.05
70'	0.2316	0.0416	21.89



Versuch Nr. III (Fortsetzung).

Erhitzungsdauer im ganzen	Gewicht in g	Sauerstoffzunahme	
		in g	in ‰
1 $\frac{1}{2}$ <sup>h</sup>	0.2356	0.0456	24.00
2 <sup>h</sup>	0.2368	0.0468	24.63
2 $\frac{3}{4}$ <sup>h</sup>	0.2380	0.0480	25.26
4 $\frac{3}{4}$ <sup>h</sup>	0.2396	0.0496	26.10
6 $\frac{3}{4}$ <sup>h</sup>	0.2402	0.0502	26.42
8 $\frac{3}{4}$ <sup>h</sup>	0.2415	0.0515	27.10
10 $\frac{3}{4}$ <sup>h</sup>	0.2415	0.0515	27.10
11 <sup>h</sup> 10'	0.2415	0.0515	27.10 <sup>1</sup>
12 <sup>h</sup> 10'	0.2414	0.0514	27.00
13 <sup>h</sup>	0.2413	0.0513	27.00
15 <sup>h</sup>	0.2414	0.0514	27.00
16 <sup>h</sup>	0.2413	0.0513	27.00
19 <sup>h</sup>	0.2413	0.0513	27.00
19 <sup>h</sup> 5'	0.2412	0.0512	26.99 <sup>2</sup>

Schliesslich wurden bei dem vierten Versuche die beiden in die durchlochte Asbestplatte eingehängten Platintiegel mit einem grossen Teclubrenner so stark als möglich mit folgendem Resultate erhitzt:

Versuch Nr. IV.

Angewandt: 0.6534 g Ru.

Erhitzungsdauer im ganzen	Gewicht in g	Sauerstoffzunahme	
		in g	in ‰
1 $\frac{1}{2}$ <sup>h</sup>	0.7998	0.1464	22.52
1 <sup>h</sup>	0.8125	0.1591	24.36
1 $\frac{1}{2}$ <sup>h</sup>	0.8182	0.1648	25.23
2 <sup>h</sup>	0.8234	0.1700	26.01
2 $\frac{1}{2}$ <sup>h</sup>	0.8281	0.1747	26.80
3 <sup>h</sup>	0.8286	0.1752	26.88
3 $\frac{1}{2}$ <sup>h</sup>	0.8288	0.1754	26.91
4 <sup>h</sup>	0.8301	0.1767	27.12
4 $\frac{1}{2}$ <sup>h</sup>	0.8301	0.1767	27.12
5 <sup>h</sup>	0.8301	0.1767	27.12

Aus den untereinander recht gut übereinstimmenden Resultaten dieser vier Versuchsreihen geht hervor, dass pulverförmiges, chemisch

<sup>1</sup> Von jetzt ab mit Teclubrenner erhitzt.

<sup>2</sup> 5' vor dem Gebläse erhitzt.

reines Ruthenium bei dem Erhitzen an der Luft rund 27% Sauerstoff aufnimmt und daß das gebildete Produkt eine weitere Gewichts- resp. Sauerstoffzunahme dann nicht mehr erfährt.

Die stahlblaugefärbten und in Säuren unlöslichen Glühprodukte bestehen also durchschnittlich aus 78.7% Ruthenium und 20.3% Sauerstoff, stellen somit keineswegs Rutheniums sesquioxyd dar; andererseits läßt sich aber für ein derartig zusammengesetztes Produkt keine Formel aufstellen. Wir haben uns daher durch die Reduktion der Reaktionsprodukte davon überzeugt, ob nicht etwa die Bildung eines sauerstoffreicheren Produktes unter Verlust an Metall stattgefunden habe.

Diese Reduktionen lieferten folgende Werte:

1. Präparat von Versuch II.

0.1489 g Substanz: 0.1165 g Ru.

Berechnet:	Gefunden:
78.79% Ru	78.20% Ru.

2. Präparat von Versuch III.

0.1450 g Substanz: 0.1137 g Ru.

Berechnet:	Gefunden:
78.77% Ru	78.42% Ru.

Da aus diesen Resultaten wohl abzuleiten ist, daß ein Verlust an Ruthenium nicht eingetreten war, ist man zu der Annahme gezwungen, daß durch Glühen des Metalles die Oxydation des Rutheniums wohl über das Sesquioxyd hinaus, aber nicht bis zu dem Dioxyd verläuft.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß das Glühprodukt ein sehr inniges Gemenge von Ruthenium mit feinem Dioxyd darstellt; daß das letztere vorwaltet, geht nicht allein aus dem hohen Sauerstoffgehalte der Präparate, sondern auch aus der ihnen eigenen stahlblauen Färbung hervor.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Daß die Höhe der Oxydation ausschliesslich von der Gröfse der Oberfläche abhängt, konnten wir experimentell nachweisen: als wir nämlich an Stelle des pulverförmigen Rutheniums feine Stücke von geschmolzenem Metall in der oben beschriebenen Weise 8 Stunden lang in doppelten Platintiegeln mit dem Teclubrenner erhitzt hatten, war zwar Gewichtskonstanz eingetreten, aber das Metall hatte nur eine Gewichtszunahme von 21.4% erfahren.

Durch Erhitzen von pulverförmigem, chemisch reinem Ruthenium an der Luft läßt sich also keine wohldefinierte Sauerstoffverbindung erhalten.

Wir sind nun natürlich weiter bemüht gewesen, einen Weg zur Darstellung des Rutheniums sesquioxids ausfindig zu machen und haben nach einer Reihe von Mißerfolgen schließlich das Studium des

#### Rutheniums sesquioxidhydrats, $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$ ,

aufgenommen, einer Verbindung, welche CLAUS<sup>1</sup> durch Behandlung einer Lösung von Rutheniums sesquichlorid mit Alkalien in Gestalt eines schwarzbraungefärbten Pulvers erhalten hatte.

Wir verfahren so, daß wir bei gewöhnlicher Temperatur eine frisch bereitete, klare Lösung des reinen Rutheniums sesquichlorids<sup>2</sup> mit einem geringen Überschusse von stark verdünnter reiner Natronlauge versetzten und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zum Absitzen des sich langsam bildenden Niederschlages erhitzen. Die schwarzbraungefärbte, amorphe Abscheidung war so fein, daß sie sich durch Dekantieren nicht reinigen liefs. Der Niederschlag wurde infolgedessen auf einem Filter — hier lief die Flüssigkeit zunächst trüb und gefärbt ab — mit heißem Wasser mehrere Tage lang ausgewaschen; da aber das Waschwasser selbst noch nach fünf Tagen deutlich alkalisch reagierte, verwandten wir weiterhin zum Auswaschen abwechselnd sehr verdünnte Salzsäure — 1 : 1000 — und heißes Wasser, bis endlich im Filtrate weder Säure noch Alkali nachgewiesen werden konnte.

Dann wurde die Substanz in einem Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und schließlich mit folgendem Resultate analysiert:<sup>3</sup>

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> Bereitet nach der Vorschrift von A. GUTBIER und C. TRENNER, l. c.

<sup>3</sup> Zur Analyse wurde die Substanz in ein Platinschiffchen abgewogen, welches sich in einem langen mit zwei eingeschliffenen Glasstopfen versehenen Wägegläschen bekannter Art befand — Platinschiffchen und Wägerohr waren natürlich vorher bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden — und dann wurde das geöffnete Wägeglas mitsamt dem Schiffchen und der Substanz in ein genügend weites Verbrennungsrohr eingeführt, welches mit trockener Kohlensäure angefüllt und erhitzt wurde; während des Erhitzens gab die Substanz unter Feuererscheinung ihr Wasser ab und verwandelte sich unter Sprengung und Umherschleudern der einzelnen kleinen Teilchen in einen feinblättrigen, schwarzgefärbten Körper.

Zunächst ließen wir im Kohlensäurestrom und dann unter Durchleiten



1. 0.1020 g Substanz: 0.0184 g  $H_2O$ .
2. 0.1122 g „ 0.0201 g  $H_2O$ .

Berechnet für $Ru_2(OH)_6$ :	Gefunden:	
17.68% $H_2O$	1. 18.00% $H_2O$	2. 18.09% $H_2O$ .

Auf Grund dieser Analysenresultate und unter Berücksichtigung der Tatsache, daß wir schliesslich in dem reduzierten Ruthenium qualitativ noch Spuren von Alkali nachweisen konnten, glauben wir annehmen zu dürfen, daß das Rutheniums sesquioxydhydrat existiert.

Das gewogene Zwischenprodukt wurde mit folgendem Resultate im Wasserstoffstrome reduziert:

1. 0.1020 g der ursprünglich angewandten Substanz = 0.0836 g des Zwischenproduktes: 0.0676 g Ru.
2. 0.1122 g der ursprünglich angewandten Substanz = 0.0921 g des Zwischenproduktes: 0.0749 g Ru.

Berechnet für $Ru_2(OH)_6$ :	Gefunden:	
66.60% Ru	1. 66.27% Ru	2. 66.75% Ru.

Berechnet für $Ru_2O_3$ :	Gefunden:	
80.90% Ru	1. 80.86% Ru	2. 81.32% Ru.

Obwohl die gewonnenen Analysenresultate eine recht befriedigende Übereinstimmung mit den berechneten Werten zeigten, haben wir bei der Behandlung der Reduktionsprodukte mit heissem Wasser Alkali qualitativ mit grosser Sicherheit nachweisen können.

Wenn es uns somit auch nicht gelungen ist, das Rutheniums sesquioxyd in absolut reiner Form zu isolieren, so bringen doch unsere Analysen den Beweis dafür, daß das Rutheniums sesquioxyd ebenso existieren wird, wie sein Hydrat.

CLAUS<sup>1</sup> erhielt einen ähnlichen schwarzgefärbten Hydratniederschlag bei der Neutralisation einer alkalischen Ruthenatlösung mit Salpetersäure und hielt dieses Produkt gleichfalls für Rutheniums sesquioxydhydrat; nach DEBRAY und JOLY<sup>2</sup> aber stellt der Nieder-

von reiner trockener Luft erkalten, und konnten infolge der von uns getroffenen Vorsichtsmaassregeln das gebildete Zwischenprodukt genau wägen, ohne irgendwelche Substanzverluste berücksichtigen zu müssen.

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> l. c.

schlag ein wasserhaltiges Gemenge des in freiem Zustande nicht isolierbaren Trioxyds mit dem Dioxyd und zwar  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dar.

Da aber weder CLAUS, noch DEBRAY und JOLY irgendwie befriedigende Analysenresultate angegeben haben, und da die Annahmen beider Parteien mehr spekulativer Natur sind, haben wir die Versuche verschiedentlich wiederholt und gefunden, dafs alle bisherigen Annahmen den Tatsachen nicht entsprechen.

Reinstes Kaliumruthenat wurde in wässriger Lösung mit Salpetersäure neutralisiert; der entstehenden schwarzgefärbten Niederschläge hielten mit grofser Begierde Alkali zurück und konnten von diesem auch durch mehrtägiges Waschen mit siedendheifsem Wasser nicht quantitativ befreit werden.<sup>1</sup>

Mit Salzsäure gaben die Niederschläge ohne Chlorentwicklung eine dunkelbraungefärbte Lösung von Rutheniums sesquichlorid unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes: Sesquioxhydhydrat war also in dem Niederschlage enthalten, aber neben ihm noch ein anderes durch Salzsäure nicht angreifbares Produkt, dessen Natur allerdings leider nicht zu ergründen war.

Die Analysen lieferten folgende schwankenden Zahlen:

1.	0.1148 g	Substanz:	0.0156 g	$\text{H}_2\text{O}$ .
2.	0.2190 g	„	0.0327 g	$\text{H}_2\text{O}$ .
3.	0.2359 g	„	0.0572 g	$\text{H}_2\text{O}$ .
4.	0.3602 g	„	0.0890 g	$\text{H}_2\text{O}$ .
5.	0.3327 g	„	0.0454 g	$\text{H}_2\text{O}$ .
6.	0.1148 g	„	0.0758 g	Ru.
7.	0.2190 g	„	0.1425 g	Ru.
8.	0.2359 g	„	0.1354 g	Ru.
9.	0.3602 g	„	0.2118 g	Ru.
10.	0.3327 g	„	0.2185 g	Ru.
11.	0.3602 g	„	0.0050 g	$\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Ber. f.  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$ : f.  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

17.68 % $\text{H}_2\text{O}$	11.27 % $\text{H}_2\text{O}$	Gefunden:	
		1. 13.60 % $\text{H}_2\text{O}$	2. 14.93 % $\text{H}_2\text{O}$
		3. 24.25 % $\text{H}_2\text{O}$	4. 24.71 % $\text{H}_2\text{O}$
		5. 13.64 % $\text{H}_2\text{O}$	
66.96 % Ru	63.68 % $\text{H}_2\text{O}$	6. 66.03 % Ru	7. 65.07 % Ru
		8. 57.40 % Ru	9. 58.80 % Ru
		10. 65.67 % Ru	11. 1.39 % K.

<sup>1</sup> Das Alkali wurde aus dem reduzierten Ruthenium mit heifsem Wasser in eine Platinschale gelöst und in üblicher Weise als Sulfat bestimmt.

Dafs es sich bei diesen Niederschlägen nicht um einheitliche Produkte wie  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$  handeln kann, geht nicht allein aus den Analysen, sondern auch aus dem Verhalten der Substanzen gegen Salzsäure hervor; sicher dürfte unsere Annahme, dafs derartige Produkte Gemische von Rutheniumsesequioxidhydrat mit wechselnden Mengen eines anderen, wasserfreien Oxyds sind, den obwaltenden Verhältnissen entsprechen.

Einen Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  glaubten DEBRAY und JOLY<sup>1</sup> auch bei der Reduktion von Kaliumruthenat durch Alkohol erhalten zu haben.

Unsere eigenen diesbezüglichen Versuche ergaben aber wiederum folgendes: Durch Alkohol wird aus Kaliumruthenatlösungen ein ganz auferordentlich feiner, schwarzgefärbter Niederschlag ausgeschieden, der sich nur schwer filtrieren, vom Alkali quantitativ nicht befreien liefs und keineswegs eine einheitliche Verbindung  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  darstellte.

Unsere Analysen ergaben nämlich folgende Resultate:

1.	0.2012 g	Substanz:	0.0317 g	$\text{H}_2\text{O}$ .
2.	0.2414 g	„	0.0498 g	$\text{H}_2\text{O}$ .
3.	0.2302 g	„	0.0304 g	$\text{H}_2\text{O}$ .
4.	0.2012 g	„	0.1294 g	Ru.
5.	0.2414 g	„	0.1452 g	Ru.
6.	0.2302 g	„	0.1474 g	Ru.
7.	0.2414 g	„	0.0037 g	$\text{K}_2\text{SO}_4$ .
8.	0.2302 g	„	0.0028 g	$\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Ber. f.  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

Gefunden:

11.27 % $\text{H}_2\text{O}$	1. 15.76 % $\text{H}_2\text{O}$	2. 20.61 % $\text{H}_2\text{O}$	3. 13.20 % $\text{H}_2\text{O}$
63.68 % Ru	4. 64.31 % Ru	5. 60.14 % Ru	6. 64.02 % Ru
—	7. 1.53 % $\text{K}_2\text{SO}_4$	8. 1.21 % $\text{K}_2\text{SO}_4$ .	

Also auch bei diesen Niederschlägen kann es sich nicht um einheitliche Produkte, sondern nur um Gemenge handeln!

<sup>1</sup> l. c.



## III. Das

Rutheniumdioxyd  $\text{RuO}_2$ 

entsteht, wie wir in Übereinstimmung mit DEVILLE und DEBRAY<sup>1</sup> fanden, in geringer Menge bei dem Glühen von Ruthenium im Sauerstoffstrome als Sublimat und wird aber in quantitativer Ausbeute nur durch Zersetzung des Ruthenisulfats erhalten.<sup>2</sup>

Zur Ausführung der Versuche erhitzen wir das kürzlich erst wieder von A. GUTBIER und C. TRENKNER<sup>3</sup> beschriebene Sulfat in doppelten Platintiegeln bis zur Gewichtskonstanz<sup>4</sup> und erhielten so blaufärbte Blättchen, die durch Wasserstoff schon bei relativ sehr niedriger Temperatur reduziert wurden.

Die quantitativen Analysen ergeben folgende Resultate:

1.	0.0960 g Substanz:	0.0729 g Ru.
2.	0.1022 g „	0.0775 g Ru.
3.	0.1880 g „	0.1440 g Ru.
4.	0.0429 g „	0.0327 g Ru.

Berechnet für  $\text{RuO}_2$ :

76.07 % Ru

Gefunden:

1.	76.07 % Ru	2.	75.87 % Ru
3.	76.67 % Ru	4.	76.22 % Ru.

Die Existenz des Rutheniumdioxyds ist daher außer allen Zweifel gestellt.

Als Derivat des Rutheniumdioxyds hat CLAUS<sup>5</sup> das

Rutheniumdioxydhydrat  $\text{Ru(OH)}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ 

beschrieben, welches JOLY,<sup>6</sup> da er vermutete, dieses Präparat enthalte Stickoxyd, erneut hat untersuchen wollen.

A. GUTBIER und C. TRENKNER<sup>7</sup> haben kürzlich nachgewiesen,

<sup>1</sup> *Ann. chim. phys.* [3] **56**, 385; auch *Compt. rend.* **83**, 927 und *Compt. rend.* **87**, 441.

<sup>2</sup> CLAUS, l. c.

<sup>3</sup> l. c.

<sup>4</sup> Wir möchten nicht versäumen, zu erwähnen, daß die Schwefelsäure nur schwer und durch langes Erhitzen zu vertreiben ist; das beste Kriterium für die quantitative Entfernung der Schwefelsäure ist die Kontrolle des Gewichtes denn das mit den geringsten Mengen Schwefelsäure verunreinigte Produkt ist noch hygroskopisch.

<sup>5</sup> l. c.

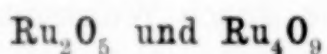
<sup>6</sup> *Compt. rend.* **107**, 994.

<sup>7</sup> l. c.

dafs man dieses Produkt unter keinen Umständen in analysenreinem Zustande erhalten kann und dafs das nach CLAUS dargestellte Präparat Stickoxyd nicht enthält; unsere neuen Untersuchung haben die Richtigkeit dieser Angaben erneut bewiesen, so dafs wir nicht näher auf unsere Versuche einzugehen brauchen.<sup>1</sup>

Das Hydrat des Rutheniumdioxys läfst sich in analysenreinem Zustande nicht isolieren!

IV. Was nun die von DEBRAY und JOLY<sup>2</sup> beschriebenen Sauerstoffverbindungen



anbetrifft, so ist zu sagen, dafs beide Produkte nicht existieren.

A. DEBRAY und JOLY fanden, dafs eine in einem geschlossenen Gefäfse längere Zeit stehende, wässrige Lösung von Rutheniumtetroxyd sich unter Abscheidung eines schwarzgefärbten Niederschlages zersetze, der nach dem Trocknen bei 100° der Formel  $\text{Ru}_2\text{O}_5$  entsprach.

Unsere Versuche zeigten folgendes:

Läfst man eine wässrige Lösung von Rutheniumtetroxyd in einem mit einem Korkstopfen verschlossenen ERLÉNMEYER-Kolben am Lichte stehen, so ist die Flüssigkeit schon nach 12 Stunden farblos geworden und am Boden, sowie an den Wandungen des Gefäßes hat sich eine schwarzgefärbte, amorphe Masse niedergeschlagen, ohne dafs noch die geringste Spur von Rutheniumtetroxyd nachzuweisen wäre.

Wir entfernten diese vorsichtig, trockneten sie nach dem Auswaschen mit Wasser im Exsikkator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz und analysierten sie mit folgendem Resultate:

0.1680 g Substanz: 0.1110 g Ru = 66.01 % Ru.

Nach dem Trocknen bei 100° erhielten wir folgende Zahl:

0.2540 g Substanz: 0.1750 g Ru.

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{O}_5$ :  
71.77 % Ru

Gefunden:  
68.90 % Ru.

<sup>1</sup> Das durch Eindampfen von Rutheniumsulfat mit Kalilauge erhaltene Produkt besitzt die Eigenschaft, bei der ausgiebigen Behandlung mit Wasser außerordentlich leicht in den kolloidalen Zustand überzugehen; es ist daher ziemlich schwer, gröfsere Mengen des Präparates darstellen zu können.

<sup>2</sup> l. c.

Bei der Wiederholung des Versuches lieferte die im Exsikkator getrocknete Substanz folgendes Resultat:

0.1005 g Substanz: 0.0663 g Ru = 66.00 g Ru

und nach dem Trocknen bei 100°:

0.1020 g Substanz: 0.0700 g Ru.

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{O}_5$ :  
71.77 % Ru

Gefunden:  
68.62 % Ru.

Als wir nun die wässrige Lösung des Rutheniumtetroxyds in einer mit größter Sorgfalt gereinigten Glasstöpselflasche stehen ließen, trat die Selbstersetzung erst nach 2 Tagen und zwar, kurz nachdem die Flasche einmal geöffnet worden war, sehr langsam ein.

Der ebenfalls schwarzgefärbte Niederschlag lieferte nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd folgende Analysenzahl:

0.0624 g Substanz: 0.0417 g Ru = 66.82 % Ru

und besaß nach dem Erhitzen auf 100° folgende Zusammensetzung:

1. 0.2030 g Substanz: 0.1420 g Ru.
2. 0.1190 g „ 0.0830 g Ru.

Berechnet für  $\text{Ru}_2\text{O}_5$ :  
71.77 % Ru

Gefunden:  
1. 69.98 % Ru 2. 69.74 % Ru.

Von der Bildung einer Verbindung  $\text{Ru}_2\text{O}_5$  konnte also nicht die Rede sein!

B. DEBRAY und JOLY geben an, daß sich die wässrige Lösung von Rutheniumtetroxyd besonders schnell dann zersetzt, wenn sie auf 100° erhitzt wird; unter diesen Bedingungen soll sich das Tetroxyd in Sauerstoff und in ein sich in glänzenden, schwarzen Schuppen abscheidendes Oxyd der Zusammensetzung  $\text{Ru}_4\text{O}_9$  zersetzen.

Bei der Wiederholung des Versuches destillierte das Rutheniumtetroxyd unter Verbreitung des charakteristischen Geruches ab und es hinterblieb eine wasserklare Flüssigkeit, in der nicht mehr die geringste Spur von Ruthenium nachzuweisen war!

An und für sich war dies nicht verwunderlich, denn man kann es überhaupt nicht verstehen, daß eine Verbindung, welche, wie



das Tetroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur ständig und ohne Zersetzung verdampft, bei 100° ein neues Oxyd liefern solle.

Die Existenz einer Verbindung  $\text{Ru}_4\text{O}_9$  konnte also nicht bestätigt werden!

V. Das

#### Rutheniumtetroxyd $\text{RuO}_4$ ,

das wir sehr oft unter den Händen gehabt haben, bildet kein Hydrat und keine Salze, da es zu leicht zersetzlich ist; es ist allen seinen Reaktionen nach als ein „wahres Superoxyd“ anzusprechen.

Die Formel  $\text{RuO}_4$  wurde von DEBRAY und JOLY aus der Dampfdichte abgeleitet; wir hätten außerordentlich gern eine direkte oder auch indirekte quantitative Bestimmung dieser interessanten Verbindung ausgeführt, mußten aber nach vielen vergeblichen Versuchen davon abstehen, da alle Eigenschaften des Tetroxyds sich diesem Plane entgegenstellten: es möge genügen, wenn wir nur die eine Tatsache anführen, daß das Tetroxyd ständig verdampft und daß somit schon die Wägung des Analysenmaterials ohne ganz besondere, kaum zu beschaffende Vorsichtsmaßregeln absolut unmöglich ist.

Das Tetroxyd, welches leicht durch Sublimation im Vakuum in prächtig kristallinischem Zustande erhalten werden kann, löst sich in Wasser allmählich auf; die wässrige Lösung sowohl, als auch die Verbindung selbst besitzt einen unangenehmen ozonartigen Geruch, durch welchen die geringsten Spuren von Tetroxyd nachgewiesen werden können; obwohl die Dämpfe auf die Dauer einfach unerträglich sind, greifen sie nach unseren Erfahrungen weder die Augen, noch die Respirationsorgane an.<sup>1</sup>

VI. Was schließlic noch

das Rutheniumtrioxyd  $\text{RuO}_3$  und das Rutheniumheptoxyd  $\text{Ru}_2\text{O}_7$  anbetrifft, so sind beide Oxyde in freiem Zustande nicht zu isolieren.

Von den Derivaten der beiden Oxyde haben wir die Kaliumsalze untersucht und sowohl das rotgefärbte Kaliumruthenat  $\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , als auch das grüngefärbte Kaliumheptaruthenat  $\text{KRuO}_4$  in reinem Zustande erhalten.

Beide Salze werden bei dem Versuche, die ihnen zugrunde liegenden Oxyde zu isolieren, in höchst komplizierter Weise zersetzt.

Es werden also hier ähnliche Verhältnisse, wie bei dem Mangan, vorliegen.

<sup>1</sup> Die Untersuchung über das Rutheniumtetroxyd wird fortgesetzt. A. G.

### Zusammenfassung der Resultate.

Die vorliegende Untersuchung hat zu folgenden Ergebnissen geführt:

1. Das von CLAUS beschriebene Rutheniummonoxyd existiert nicht.

2. Durch Erhitzen von pulverförmigem Ruthenium an der Luft wird Rutheniums sesquioxyd nicht gebildet, sondern das Metall nimmt rund 27 % Sauerstoff auf und verwandelt sich anscheinend in ein Gemenge von Rutheniumdioxyd und Ruthenium.

3. Durch Behandeln einer Lösung von Rutheniums sesquichlorid mit Alkalilauge wird Rutheniums sesquioxydhydrat gefällt, das von Alkali nicht quantitativ befreit werden kann und bei dem Erhitzen im Kohlensäurestrome Rutheniums sesquioxyd — ebenfalls mit Alkali verunreinigt — als Zwischenprodukt liefert.

4. Durch Neutralisation einer alkalischen Ruthenatlösung mit Salpetersäure, wird weder, wie CLAUS annahm, reines  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$ , noch wie DEBRAY und JOLY glauben, reines  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  gebildet: Der Niederschlag stellt ein Gemenge von Rutheniums sesquioxydhydrat mit einem anderen wasserfreien Oxyde dar.

5. Auch bei der Reduktion von Kaliumruthenat mittels Alkohol entsteht nicht  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : der hier gebildete Niederschlag ist ebenfalls ein Gemenge.

6. Das Rutheniumdioxyd wird in geringer Menge bei dem Erhitzen von Ruthenium im Sauerstoffstrome und quantitativ durch Glühen des Ruthenisulfats erhalten.

7. Das von CLAUS beschriebene Rutheniumdioxydhydrat konnte in analysenreinem Zustande nicht erhalten werden.

8. Die von DEBRAY und JOLY beschriebenen Oxyde  $\text{Ru}_2\text{O}_6$  und  $\text{Ru}_4\text{O}_9$  existieren nicht.

9. Das Rutheniumtetroxyd ist leicht und rein zu gewinnen.

10. Die in freiem Zustande nicht isolierbaren Säureanhydride  $\text{RuO}_3$  und  $\text{Ru}_2\text{O}_7$  müssen angenommen werden, da wohl charakterisierte Verbindungen beider Oxyde existieren.

*Erlangen, Chemisches Laboratorium der kgl. Universität, April 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 29. April 1905.

## Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen II.<sup>1</sup>

Von

W. HERZ und M. KNOCH.

### Löslichkeiten in Acetonwassergemengen.

In Fortführung unserer in der 1. Mitteilung angegebenen Löslichkeitsversuche haben wir noch die folgenden Bestimmungen ausgeführt.

#### Löslichkeit von Kaliumbromid.

Die Angaben beziehen sich auf 25°. Die Bestimmung erfolgte durch Titration der Br<sup>-</sup>-Ionen mittels Ag<sup>+</sup>-Ionen mit CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen als Indikator. In der Tabelle stehen unter „Wasser“ die in 100 ccm Lösungsmittel enthaltene Kubikzentimetermenge Wasser, unter „Aceton“ die entsprechende Kubikzentimetermenge Aceton, unter KBr die Millimolmenge gelösten Kaliumbromids und unter *s* das spezifische Gewicht der Lösungen bei 25° bezogen auf Wasser von 4°.

Wasser	Aceton	KBr	<i>s</i>
100	0	481.3	1.3793
80	20	366.7	1.2688
70	30	310.5	1.2118
60	40	259.0	1.1558
50	50	202.9	1.0918
40	60	144.9	1.0275
30	70	95.3	0.95910
20	80	46.5	0.89415
10	90	10.1	0.83400

In reinem Aceton war die Löslichkeit so gering, daß sie nicht bestimmt wurde. Die Löslichkeit entspricht völlig den in unserer 1. Mitteilung (S. 317) angegebenen Verhältnissen des Chlorkaliums.

<sup>1</sup> Die 1. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **41**, 315–324.



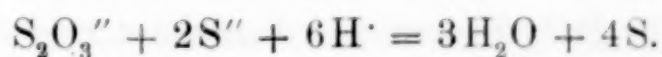
### Löslichkeit von Ammoniumchlorid.

Das Verhalten des Ammoniumchlorids entspricht dem des Natriumchlorids (1. Mitteilung, S. 318), indem bei gewissen Acetonwasserkonzentrationen Schichtenbildung auftritt. Die Löslichkeitsbestimmungen erfolgten durch Titration der Cl'-Ionen. Die Tabelle bezieht sich auf 25°; die Bezeichnungen sind dieselben wie vorher.

Wasser	Aceton	NH <sub>4</sub> Cl	<i>s</i>
100	0	585.1	1.0793
90	10	534.1	1.0618
80	20	464.6	1.0451
70	30	396.7	1.0263
60	40	328.5	0.99984
53.5	46.5	2 Phasen untere 283.7 obere 18.9	0.97998
bis	bis		
14.3	85.7		0.83900
10	90	9.4	0.82740

### Löslichkeit von Schwefel.

Schwefel ist in Aceton etwas löslich; seine Löslichkeit sinkt durch Wasserzusatz. Zur Löslichkeitsbestimmung geeigneter Schwefel wurde durch Umsetzung von Natriumsulfid und Natriumthiosulfat in salzsaurer Lösung hergestellt:



Die Bestimmung der gelösten Schwefelmenge erfolgte derart daß wir ein abpipettiertes Quantum der Lösung im Vakuumexsikator verdunsten ließen und den Rückstand zur Wägung brachten. Die folgende Tabelle ist aber anders wie die früheren geschrieben, indem unter „Aceton“ die Gewichtsprocente Aceton im Acetonwasserlösungsmittel und unter *S* die in 100 ccm Lösung enthaltenen Milligramm Schwefel stehen. Die Angaben beziehen sich auf 25°.

Aceton	<i>S</i>	<i>s</i> <sub>25/4</sub>
100	65.0	0.78540
95.36	45.0	0.79114
90.62	33.0	0.81654
85.38	25.3	0.82958

Bei noch geringeren Acetonprozentgehalten werden die gelösten Schwefelmengen für einfache Bestimmungen zu gering.

Am Ende unserer 1. Mitteilung hatten wir bereits unsere Lös-

lichkeitsbestimmungen bei Rohrzucker und Barythydrat benutzt, um den Quotienten

$$\frac{W}{\sqrt[3]{S}} = \text{konstant}$$

zu prüfen, den BODLÄNDER<sup>1</sup> für Löslichkeiten in Alkoholwassergemengen von solchen Stoffen ausgerechnet hat, die nur in Wasser und nicht in Alkohol löslich sind;  $W$  bedeutet die Grammmenge Wasser und  $S$  die Grammmenge gelöster Substanz in 100 ccm Lösung. Für Rohrzucker hatte der Quotient konstante Werte ergeben, dagegen nicht für Barythydrat. Der Grund für diese Abweichung ist — worauf uns unser verstorbener Freund BODLÄNDER auf der Breslauer Naturforscherversammlung aufmerksam machte — wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das Barythydrat kristallwasserhaltig ist, und hierdurch Komplikationen entstehen. Es müssen also prinzipiell kristallwasserhaltige Körper bei der Untersuchung der Konstanz von  $W : \sqrt[3]{S}$  ausgeschlossen werden. (Wir benutzen diese Gelegenheit, um berichtigend anzugeben, daß uns bei der Ausrechnung von  $W : \sqrt[3]{S}$  beim Barythydrat infolge eines falsch gesetzten Kommas leider ein Rechenfehler untergelaufen ist, so daß die entsprechende Tabelle in unserer 1. Mitteilung, Seite 323 unrichtig ist. Wir bitten, dieselbe zu streichen. Wir haben die Werte  $W : \sqrt[3]{S}$  für Barythydrat neu berechnet und ebensowenig wie zuvor eine Konstanz erhalten. Wir geben aber diese neuen Zahlen nicht an, weil das Barythydrat wegen seines Kristallwassers für diese Frage nicht in Betracht kommt.)

Um das Geltungsbereich des BODLÄNDERSchen Quotienten in Acetonwassergemengen für kristallwasserfreie Stoffe weiter zu prüfen, haben wir daher unsere in dieser 2. Mitteilung angegebenen Löslichkeitsversuche entsprechend ausgerechnet. Aus den Löslichkeitstabellen und aus den spezifischen Gewichten der reinen Lösungsmittel (siehe unsere 1. Mitteilung, Seite 323) ergeben sich die Werte für  $W$  und  $S$ , die in den folgenden Reihen in der Aufeinanderfolge den früheren Löslichkeitstabellen gemäß angeordnet sind.

Eine Konstanz von  $W : \sqrt[3]{S}$  beim Bromkalium ist nicht vorhanden; welche Komplikationen hier auftreten können, um diese Abweichung hervorzurufen, vermögen wir nicht anzugeben. Dagegen zeigt sich eine angenäherte Konstanz beim Chlorammonium.

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 7, 308.

Bromkalium bei 25°.

In 100 cem Lösung sind

g KBr	g Wasser	$W: \sqrt[3]{S}$
57.33	80.60	22.6
43.68	69.50	19.7
36.98	62.97	18.9
30.85	55.60	17.7
24.17	47.60	16.5
17.26	39.15	15.2
11.35	29.78	13.3
5.54	20.10	11.4
1.20	10.15	9.6

Chlorammonium bei 25°.

In 100 cem Lösung sind

g NH <sub>4</sub> Cl	g Wasser	$W: \sqrt[3]{S}$
31.315	76.61	24.3
28.59	71.34	21.1
24.86	66.75	22.8
21.23	60.83	22.0
17.58	54.00	20.6
15.18	49.14	19.7

Beim Schwefel ist der dem Quotienten  $W: \sqrt[3]{S}$  entsprechende Ausdruck Aceton:  $\sqrt[3]{S}$  zu berechnen, da der Schwefel — umgekehrt wie bei den anderen Löslichkeitsversuchen — im Aceton und nicht im Wasser löslich ist. Die notwendigen Zahlen ergeben sich direkt aus der anfänglichen Löslichkeitstabelle, da die Angaben in Grammprozenten resp. Milligrammen gemacht sind. Aceton:  $\sqrt[3]{S}$  wird in der Reihenfolge der anfänglichen Versuche

195      219      235      241.

Die Abweichungen von der Konstanz sind hier vielleicht auf die sehr geringen Mengen gelöster Substanz zurückzuführen.

**Löslichkeit in Alkoholwassergemengen.**

In Alkoholwassergemengen sind schon zahlreiche Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt worden; so hat ja z. B. BODLÄNDER den von uns eben ausführlich besprochenen Ausdruck  $W: \sqrt[3]{S}$  bei Löslichkeiten in Alkoholwassergemengen zuerst berechnet. Bei den meisten hierher gehörigen Bestimmungen handelte es sich um Fälle,



wo der gelöste Stoff im Wasser leicht, in Alkohol aber schwer löslich war. Uns interessierte der umgekehrte Fall, einen Stoff zu untersuchen, der in Alkohol leicht und in Wasser schwer löslich ist, und dazu wählten wir das Quecksilberjodid.

Das zu den Versuchen benutzte Quecksilberjodid war z. T. von KAHLBAUM bezogen, z. T. von uns selbst dargestellt worden durch Fällung von Sublimat mit Jodkalium, Dekantation des Niederschlags mit heißem Wasser und Trocknen im Vakuumexsikkator. Der Alkohol war sogenannter absoluter Alkohol, den wir zur vollständigen Trocknung über entwässertem Kupfersulfat stehen ließen. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden derart ausgeführt, daß ein abpipettiertes Volumen der Lösung im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium verdunstet wurde, worauf der Rückstand zur Wägung kam. In der folgenden Tabelle stehen unter „Alkohol“ die Gewichtsprozent Alkohol des alkoholischwässerigen Lösungsmittels, unter  $\text{HgJ}_2$  die Millimolmenge und in Klammern die Grammmenge gelösten Jodids in 100 ccm Lösung, unter  $s$  die spezifischen Gewichte der Lösungen bei  $25^\circ$  bezogen auf Wasser bei  $4^\circ$  und unter  $A : \sqrt[3]{S}$  die dem BODLÄNDERSchen Quotienten entsprechenden Werte unter Berücksichtigung der Tatsache, daß hier der Alkohol (und nicht das Wasser) der lösende Bestandteil ist.

Quecksilberjodid bei $25^\circ$ .			
Alkohol	$\text{HgJ}_2$	$s$	$A : \sqrt[3]{S}$
100	3.86 (1.754)	0.80325	65.2
95.82	2.56 (1.162)	0.80950	73.8
92.44	1.92 (0.873)	0.81536	77.9
86.74	1.38 (0.623)	0.82996	84.3
78.75	0.935 (0.425)	0.84654	87.1
67.63	0.45 (0.204)	0.87214	108.0

Bei noch größerem Wasserzusatz wird die Löslichkeit bald so klein, daß sie nicht mehr gut bestimmbar ist. Die Abweichungen von den BODLÄNDERSchen Konstanten sind vielleicht auch hier wieder durch die geringen Mengen gelöster Substanz zu erklären.

#### Löslichkeit in Glyzerinwassergemengen.

Das zu den Versuchen benutzte Glyzerin war von KAHLBAUM bezogen und hatte die spezifischen Gewichte

$d_{25/25}$	1.2592
$d_{25/4}$	1.2555.

Eine Elementaranalyse ergab, daß dieses Glyzerin noch ca. 1.5 % Verunreinigungen enthielt. Es zeigte ganz schwach saure Reaktion, die aber so gering war, daß sie bei den für die Löslichkeitsbestimmungen in Betracht kommenden Mengen vernachlässigt werden konnte. Ein reineres Glyzerin zu gewinnen war uns nicht möglich. Die spezifischen Gewichte von „reinem“ Glyzerin bei 15° und 20° sind von GERLACH<sup>1</sup> bereits bestimmt worden; aus seinen Zahlen ergibt sich durch Extrapolation für 25° dasselbe spezifische Gewicht, wie wir es gefunden haben.

Zuerst untersuchten wir die Löslichkeiten einiger Haloidsalze, deren Bestimmung durch Titration ihrer Anionen durch Ag<sup>+</sup>-Ionen mit CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen als Indikator erfolgte. In der nachstehenden Tabelle sind unter *G* die Gewichtsprocente Glyzerin des Glyzerinwasserlösungsmittels, unter *s* die spezifischen Gewichte der Lösungen bei 25° bezogen auf Wasser von 4° und unter den Salzformeln die gelösten Millimol in 100 ccm Lösung angegeben. Die Bestimmungen beziehen sich auf 25°.

<i>G</i>	KBr	<i>s</i> <sup>2</sup>	KCl	<i>s</i>	NaCl	<i>s</i>	NH <sub>4</sub> Cl	<i>s</i>
0	481.3	1.3793	424.5	1.1800	545.6	1.1960	585.1	1.0793
13.28	444.3	1.3704	383.4	1.1848	501.1	1.2048	544.6	1.0947
25.98	404.0	1.3655	339.3	1.1935	448.4	1.2133	502.9	1.1127
45.36	340.5	1.3594	271.4	1.2106	370.2	1.2283	434.4	1.1452
54.23	310.4	1.3580	238.5	1.2189	333.9	1.2381	403.5	1.1606
83.84	219.25	1.3603	149.0	1.2590	220.8	1.2696	291.4	1.2225
100	172.65	1.3691	110.6	1.2860	167.1	1.2964	228.4	1.2617

Bei allen Salzen sinkt also in gleicher Weise die Löslichkeit, doch ist sie stets auch in reinem Glyzerin noch recht beträchtlich, so daß die Voraussetzungen des BODLÄNDERSchen Quotienten nicht zutreffen, dessen Ausrechnungen daher nicht angegeben sind.

#### Löslichkeit der Bernsteinsäure.

Die Löslichkeit wurde durch Titration mit Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Die Tabelle bezieht sich auf 25° und ist wie vorher geschrieben.

Die Löslichkeit sinkt stetig mit steigendem Glyzeringehalt und ist auch in reinem Glyzerin nicht unbeträchtlich.

<sup>1</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* **24**, 110; siehe auch LENZ, ebend. **19**, 302 und STRUVE, ebend. **39**, 95.

<sup>2</sup> Bemerkenswert ist das anfängliche Sinken und nachherige Wiederansteigen des spezifischen Gewichtes.

<i>G</i>	$\frac{1}{2}\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$	<i>s</i>
0	133.4	1.0213
7.15	128.2	1.0407
20.44	118.3	1.0644
31.55	109.7	1.0897
40.95	105.8	1.1120
48.70	99.9	1.1298
69.20	88.5	1.1804
100	74.6	1.2530

### Löslichkeit der Borsäure.

Die Titration der Borsäure ist bekanntlich nur möglich, wenn ihren Lösungen Mannit oder Glyzerin zugesetzt wird, da die freie Säure zu schwach ist, um deutlich den Endpunkt der Titration erkennen zu lassen. Dagegen sind die komplexen Mannit- oder Glyzerinborsäuren stärker und lassen die direkte Titration mit Lauge und Phenolphthalein als Indikator zu. Obgleich es sich hier um Glyzerinwasserlösungen handelte, setzten wir trotzdem stets noch Mannit zu, um sicher richtige Titrationswerte zu erhalten. Die Tabelle bezieht sich auf 25° und ist wie die früheren geschrieben.

<i>G</i>	$\text{B(OH)}_3$	<i>s</i>
0	90.1	1.0170
7.15	90.1	1.0379
20.44	90.6	1.0629
31.55	92.9	1.0897
40.95	97.0	1.1130
48.7	103.0	1.1328
69.2	140.2	1.1871
100	390.3	1.2719

Die Löslichkeit der Borsäure bleibt also bei dem ersten Glyzerinzusatz unverändert,<sup>1</sup> während sie mit höherem Glyzeringehalt dauernd wächst. Das Anwachsen der Löslichkeit entspricht der oben erwähnten Bildung der Glyzerinborsäure. Ein ähnliches Steigen der Löslichkeit der Borsäure beobachteten W. HERZ<sup>2</sup> in Weinsäurelösungen und P. MÜLLER<sup>3</sup> in zahlreichen organischen hydroxylhaltigen Lösungsmitteln.

<sup>1</sup> Der Löslichkeitswert für 7.15 Gewichtsprozent Glyzerin liegt wahrscheinlich etwas niedriger als oben angegeben bei 90.06 (Mittel mehrerer Versuche), so daß also zuerst ein geringes Sinken der Löslichkeit stattfinden würde.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* 34, 205.

<sup>3</sup> Inauguraldissertation Breslau 1905.



### Löslichkeit von Jod.

Die Bestimmung des gelösten Jods erfolgte durch Titration mit Natriumthiosulfat. Die für 25° geltende Tabelle ist wie die früheren geschrieben. Die neben den Millimolzahlen für Jod stehenden eingeklammerten Werte sind die entsprechenden Grammengen.

<i>G</i>	<i>J</i>	<i>s</i>	Glyzerin: $\sqrt[3]{S}$
0	0.24 (0.0304)	0.9979	
7.15	0.27 (0.0342)	1.0198	
20.44	0.38 (0.0482)	1.0471	
31.55	0.49 (0.0621)	1.0750	59
40.95	0.69 (0.0875)	1.0995	100
48.7	1.07 (0.135)	1.1207	112
69.2	2.2 (0.278)	1.1765	122
100	9.7 (1.223)	1.2646	115

Die Löslichkeit ist in Wasser sehr gering, in Glyzerin auch nicht erheblich, aber doch viel höher. Infolgedessen haben wir für diesen Fall den dem BODLÄNDERSchen Quotienten analogen Ausdruck Glyzerin:  $\sqrt[3]{S}$  ausgerechnet, der für die höheren Glyzerinkonzentrationen ungefähr konstant wird.

Als Anhang geben wir die spezifischen Gewichte einiger Acetonwasser- und Glyzerinwassergemenge bei 25° bezogen auf Wasser von 4°.

Das Lösungsmittel bestand aus:

0 ccm Aceton und 100 ccm Wasser 0.99707 spez. Gew.					
10	"	"	90	"	0.98574
20	"	"	80	"	0.97436
30	"	"	70	"	0.96164
40	"	"	60	"	0.94590
50	"	"	50	"	0.92896
70	"	"	30	"	0.88186
90	"	"	10	"	0.82328
100	"	"	0	"	0.78682

Das Lösungsmittel enthielt:

7.15 Gew.-Prozent Glyzerin 1.0193 spez. Gew.			
13.28	"	"	1.0279
25.98	"	"	1.0587
31.55	"	"	1.0737
45.36	"	"	1.1087
54.23	"	"	1.1334
69.2	"	"	1.1738
83.84	"	"	1.2112
100	"	"	1.2555

Die Versuche werden fortgesetzt.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, den 1. Mai 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1905.

## Überführung des Kaliumchlorats in das -jodat durch Jod bei Gegenwart von Salpetersäure.

Von

MAX SCHLÖTTER.

Gelegentlich der Untersuchungen über Reduktion der halogensauerstoffsäuren Salze mit Hydrazinsulfat<sup>1</sup> hatte ich beobachtet, daß die Reduktion der Jodate momentan erfolgt, die der Chlorate hingegen mehrstündiges Kochen erfordert. Ich beabsichtigte deshalb, die Chlorate durch Kochen mit Jod bei Gegenwart von Salpetersäure in die leicht zu reduzierenden Jodate überzuführen. Es würde sich vielleicht erübrigen, diese Versuche hier aufzuführen, nachdem J. K. PHELPS<sup>2</sup> gezeigt hat, daß sich Chlorate durch Ferrosulfat leicht reduzieren lassen, wenn nicht dieser Überführung in der Literatur öfter ohne nähere Angaben über den quantitativen Verlauf der Reaktion Erwähnung geschähe. Ebenso wenig ist bisher die Rede gewesen von der Rolle, die die Salpetersäure bei dieser Reaktion übernimmt. Die vorliegende Mitteilung möge als ein Beitrag nach diesen Richtungen betrachtet werden.

Die genannte Reaktion wurde zuerst von MILLON<sup>3</sup> erwähnt. Nach ihm soll man 80 Teile Jod, 75 Teile Kaliumchlorat, 100 Teile Wasser und 1 Teil Salpetersäure so lange kochen, bis sich reichlich Chlor zu entwickeln beginnt und alles Jod oxydiert ist. KAEMMERER<sup>4</sup> fand diesen Weg nicht empfehlenswert, weil eine bedeutende Menge Jod durch das entweichende Chlor in Chlorjod verwandelt wird, das

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **37**, 164; **38**, 184.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **38**, 110.

<sup>3</sup> *Ann. chim. phys.* [3] **9**, 400; **12**, 330; **13**, 29.

<sup>4</sup> *Journ. prakt. Chem.* **79**, 94; *Pogg. Ann.* **138**, 400; *Chem. Centrbl.* **1874**, 197.

sich verflüchtigt. Über die Wirkung von Jod auf Kaliumchlorat teilen T. E. THORPE und G. H. PERRY<sup>1</sup> mit, daß die Reaktion in der Hauptsache im Sinne der Gleichung:  $2\text{KClO}_3 + \text{J}_2 = 2\text{KJO}_3 + \text{Cl}_2$  verläuft. Bei vorsichtigem Arbeiten kann tatsächlich alles vorhandene Jod in Kaliumjodat umgewandelt werden, wobei die äquivalente Menge gasförmigen Chlors frei wird. Nach ERDMANN<sup>2</sup> entwickelt sich stürmisch Chlorgas, wenn man Jod in eine konz. heiße Kaliumchloratlösung bringt und einige Tropfen Salpetersäure hinzufügt. OSTWALD<sup>3</sup> gibt an: Wenn man eine Lösung von Kaliumchlorat etwas ansäuert und mit Jod erwärmt, so bildet sich Kaliumjodat, Jodsäure und Salzsäure:  $10\text{KClO}_3 + 6\text{J}_2 = 10\text{KJO}_3 + 2\text{HJO}_3 + 10\text{HCl}$ . Ferner: Es geht Jod mit Kaliumchlorat, wenn zu der Lösung etwas Salpetersäure gesetzt wird, unter Chlorentwicklung in Kaliumjodat über (nach der Formel von THORPE und PERRY).

Bei meinen Versuchen hielt ich mich zunächst an das durch die Formel ausgedrückte Molekularverhältnis, dem das von MILLON angegebene von 80 : 75 nahekommt. Die hierbei erhaltenen wechselnden Ergebnisse, deren Aufführung sich erübrigt, führten mich zu der Annahme, daß bei dieser Reaktion der Säurekonzentration ein wesentlicher Einfluß zukommt, dessen bisher noch keiner Erwähnung geschah. Um diese Annahme zu beweisen, führte ich folgende Versuche aus. Ich beschickte das Kölbchen eines BUNSENschen Apparates mit 0.4 g Kaliumchlorat, 0.4 g Jod und bei den einzelnen Versuchen mit 0, 5, 10, 20, 25, 30 ccm konz. Salpetersäure und 20 ccm Wasser, während die Vorlage Jodkaliumlösung enthielt. Das Reaktionsgemisch wurde vorsichtig erwärmt, bis sämtliches Jod gelöst — oder je nach den Versuchsbedingungen in die Vorlage übergetrieben war — und hierauf noch kurze Zeit gekocht, um allenfalls gebildetes Chlor vollständig aus dem Kölbchen herauszubringen. In der folgenden Tabelle sind in der Reihe 2 die Anzahl der bei den einzelnen Versuchen angewandten Kubikzentimeter konzentrierte Salpetersäure angegeben, in 3 freies Jod in Gramm, das in der Vorlage durch Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Natriumthiosulfat gefunden, in 4 der Niederschlag in Gramm, der nach der Reduktion mit Hydrazin durch Silbernitrat erhalten und in 5 der Silberchloridniederschlag, der im Filtrat des vorigen mit schwefliger Säure erhalten wurde. S. Tabelle S. 272.

<sup>1</sup> *Sitzungsber. d. Chem. Society nach der Chem. Ztg.* 1892, 1840.

<sup>2</sup> *Lehrbuch der Chemie* 1898, 338.

<sup>3</sup> *Grundl. d. anorg. Chemie* 1904, 246 und 471.

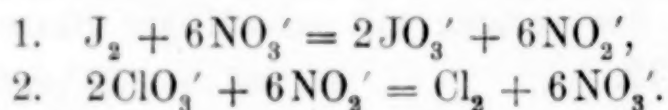


1 Nr.	2 ccm HNO <sub>3</sub> sp. Gw. 1.29	3 g Jod	4 g Halogensilber	5 g AgCl
1	0	0.3974	—	—
2	0	0.3995	—	—
3	5	0.0393 (=0.011 g Cl)	1.056 g < 0.7573 g AgJ 0.2987 g AgCl (=0.0738 g Cl)	0.087 g entspr. 0.0726 g KClO <sub>3</sub>
4	5	0.0064 (=0.0019 g Cl)	1.1036 g < 0.7573 g AgJ 0.3453 g AgCl (=0.0853 g Cl)	0.0394 g entspr. 0.0335 g KClO <sub>3</sub>
5	10	0.286 (=0.08 g Cl)	0.817 g < 0.7573 g AgJ 0.0597 g AgCl (=0.014 g Cl)	0.0225 g entspr. 0.019 g KClO <sub>3</sub>
6	10	0.3339 (=0.0933 g Cl)	0.7933 g < 0.7573 g AgJ 0.0360 g AgCl (=0.0089 g Cl)	0.0127 g entspr. 0.0107 g KClO <sub>3</sub>
7	20	0.424	0.776 g < 0.7573 g AgJ 0.0087 g AgCl (=0.0046 g Cl)	—
8	25	0.601	0.7730 g < 0.7573 g AgJ 0.0157 g AgCl (=0.0038 g Cl)	—
9	30	1.56	0.6716 g AgJ	—

Aus diesen Ergebnissen ist zu ersehen, daß bei niederer Säurekonzentration die Reaktion in der Hauptsache im Sinne der von OSTWALD, bei höherer im Sinne der von THORPE und PERRY angegebenen Gleichung verläuft. Die hohe Jodmenge in der Vorlage bei Versuch 8 und 9 ist der Ausdruck für eine Nebenreaktion zwischen Jodkalium und Salpetersäure, die in die Vorlage beim Erhitzen mit übergeht. Weiter geht daraus hervor, daß die Verwendung der Reaktion zur Überführung einer unbekannten Chloratmenge in das Jodat zu quantitativen Zwecken nicht brauchbar ist.

Es möge nun noch kurz der Rolle gedacht werden, die die Säure bei dieser Reaktion spielt. Es liegen zwei Möglichkeiten vor, entweder ist die Reaktion als eine gekoppelte oder als eine katalytisch beschleunigte aufzufassen.

Ich nehme an, daß sich der Prozeß in folgende 2 Phasen zerlegen läßt:



Gilt die Reaktion als eine gekoppelte, so ist nach OSTWALD<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Grundl. d. anorg. Chemie 1904, 214.

Bedingung, daß die eine Reaktion nicht ohne die andere stattfinden kann. Die erste Gleichung ist ohne Zweifel der Ausdruck für eine selbständige Reaktion. Dagegen ist die zweite Reaktion, soweit mir bekannt, noch nicht als selbständige erwähnt worden, obwohl dies an und für sich nicht unwahrscheinlich ist.

Ich möchte darauf hinweisen, daß die in Salpetersäure unlöslichen Superoxyde des Bleis und des Mangans bei Gegenwart von Nitriten schon in der Kälte in Lösung gehen, wobei die Superoxyde zu Blei- bzw. Manganoxyd reduziert werden. Um festzustellen, ob die Nitriten auch auf Chlorat reduzierend wirken, versetzte ich eine Chloratlösung unter Zusatz von Wasserstoffionen mit Kaliumnitrit und erwärmte. Man kann nach Beseitigung überschüssigen Nitrits tatsächlich Chlorionen mit Silbernitrat nachweisen. Damit ist der Beweis erbracht, daß auch die zweite Reaktion als selbständige auftreten kann und es fallen somit die Kriterien für eine gekoppelte Reaktion weg. Daß dann die Salpetersäure hierbei als Katalysator wirkt, bedarf keiner weiteren Auseinandersetzung, denn die Zeitbedingung und die, daß der Katalysator am Schluss der Umsetzung sich unverändert vorfindet, ist erfüllt.

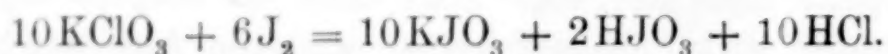
Um die von KAEMMERER erwähnte Bildung von Jodchlorid beobachten zu können, wandte ich folgende Versuchsanordnung an. Ein langhalsiges Kölbchen von 100 ccm Fassungsvermögen wurde mit einem Destillieraufsatz verbunden, dessen seitliches Ansatzrohr sich in einer weiteren Glasröhre befand, die in Kaliumjodidlösung ausmündete. Vor der Verbindung des Kölbchens mit dem Destillieraufsatz wurde dasselbe mit 0.4 g Kaliumchlorat und je nach den Versuchsbedingungen mit 0.41 g und 0.82 g Jod und Salpetersäure beschickt. Die Erhitzung wurde auf dem Wasserbade solange fortgesetzt, bis alles Jod gelöst war. Es wurde festgestellt, daß Jodchlorid sich nur dann bildet, wenn bei dem Versuch die molekularen Mengen von  $\text{KClO}_3 : \text{J}_2 = 1 : 1$  zur Anwendung gelangen. Ich gebe im folgenden die Versuchsdaten bei der Bildung von Jodchlorid. Bei Anwendung von 0.82 g Jod und 0.4 g Kaliumchlorat war mehrstündiges Erhitzen nötig, um sämtliches Jod in Lösung zu bringen. Die Reaktionsflüssigkeit blieb rot. Sie wurde nach Beendigung des Versuches im Schütteltrichter mit Äther behandelt. Der Äther mit der aufgenommenen roten Substanz wurde in Hydrazinsulfatlösung einfließen lassen, wobei sofort Reduktion des Jodchlorids zu Jod- bzw. Chlorwasserstoffsäure eintrat. In dieser Lösung wurde Jod mit Palladiumchlorür, die Gesamthalogene wurden mit Silbernitrat

bestimmt und zwar wurden 0.3752 g Jod und 0.0947 g Chlor gefunden. Daraus ergibt sich, daß 45.77% der gesamten Jodmenge zur Bildung von Jodchlorid verbraucht wurden. Dividiert man die Jod- und Chlormenge durch die resp. Atomgewichte:  $\frac{0.3752}{126.85} : \frac{0.0947}{35.45} = 0.0029 : 0.0027 = 1 : 1$ , so ergibt sich eben, daß die von Äther aufgenommene Substanz Jodmonochlorid war. Im übrigen war die Reaktion nach THORPE und PERRY verlaufen.

### Ergebnis.

Die Überführung des Kaliumchlorats in das Jodat durch Kochen mit Jod bei Gegenwart von Salpetersäure ist abhängig 1. von der Säurekonzentration.

Bei niederer Konzentration verläuft die Reaktion in der Hauptsache im Sinne der OSTWALDSchen Gleichung:



Bei höherer Konzentration gilt die von THORPE und PERRY:



2. Von den molekularen Mengenverhältnissen, in denen Kaliumchlorat und Jod zur Anwendung gelangen.

Verhält sich  $\text{KClO}_3 : \text{J}_2 = 2 : 1$ , so verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



bei dem Verhältnis von  $\text{KClO}_3 : \text{J}_2 = 1 : 1$ , ist der Reaktionsverlauf:



*Bernburg (Anhalt), im Mai 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Mai 1905.



# Über die Dissoziation der Karbonate der Erdalkalien und des Magnesiumkarbonats.

Von

OTTO BRILL.

Mit 3 Figuren im Text.

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> konnte gezeigt werden, daß die NERNSTSche Mikrowage<sup>2</sup> sehr gut für quantitative Analysen verwendet werden kann und dabei eine Reihe von Vorteilen gewährt.

Im folgenden soll nun eine Methode beschrieben werden, durch die es gleichfalls mit Hilfe der NERNSTSchen Mikrowage möglich ist, auf einfache Art die Dissoziation fester Körper bei höheren Temperaturen zu untersuchen.

Es konnte, wie im folgenden näher auseinandergesetzt wird, vor allem auf diese Weise die Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck des gasförmigen Dissoziationsproduktes, also z. B. bei Karbonaten der Kohlensäure, gleich einer Atmosphäre ist und die ich im folgenden kurz als Dissoziationstemperatur bezeichnen möchte, für eine Reihe von Karbonaten bestimmt werden. Die Dissoziationstemperatur gibt für die untersuchte Verbindung eine Konstante im Gegensatz zu der „Temperatur, bei der sich der Körper zersetzt“. Diese letztere findet sich häufig als Charakteristikon der betreffenden Verbindung angeführt vor, ohne daß der Partialdruck des betreffenden Dissoziationsproduktes definiert wäre und so erklären sich auch die häufig sehr stark differierenden Angaben der Zersetzungstemperaturen.

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 140.

<sup>2</sup> NERNST, *Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen* 1902, Heft 2; NERNST u. RIESENFELD, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36**, 2086.

Außerdem konnten mit dieser Methode die Bildung einer Reihe von basischen Karbonaten, die bisher nicht bekannt waren, festgestellt und der Verlauf der Zersetzung selbst untersucht werden.

Auf Grund der so bestimmten Dissoziationstemperaturen war es ferner möglich, eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Erdalkalien nebeneinander auszuarbeiten.

### Versuchsanordnung.

In einem kleinen elektrischen Platindrahtofen<sup>1</sup> wurde ein Magnesiumrohr erhitzt (siehe Figur 1), durch welches durch *a* ein

Strom von mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneter Kohlensäure geschickt wurde. *b* ist eine Glimmerplatte, die den Ofen bis auf eine kleine Öffnung verschließt und mit dem Platinhaken *c*, an welchem ein kleines Tiegelchen aus Platin angehängt war, durch ein geeignetes Stativ gehoben und gesenkt werden kann.

Somit war der Druck der Kohlensäure immer ein ganz definierter, nahe gleich 1 At.

Mit Hilfe der Mikrowage war es möglich, mit sehr geringen Substanzmengen zu arbeiten, so daß ein Tiegelchen, das ca. 3 mm hoch war und aus nur 0.015 mm dicken Platinblech gestanzt wurde, verwendet werden konnte. Das bot den Vorteil, daß dieses Tiegelchen, wie eine Reihe von Versuchen zeigten, wegen seiner geringen Wärmekapazität außerordentlich rasch die Temperatur

der Umgebung annahm, so daß es sich z. B. beim Herausnehmen aus dem Ofen in wenigen Sekunden von  $1400^\circ$  auf die Zimmertemperatur abkühlte. Es war daher auch anzunehmen, daß das Tiegelchen und die darin enthaltenen 2—3 mg Substanz wirklich sofort die Temperatur annahmen, die das dicht daneben gestellte Thermoelement *e* anzeigte. Die Messung der Temperatur war auf  $5^\circ$  genau.

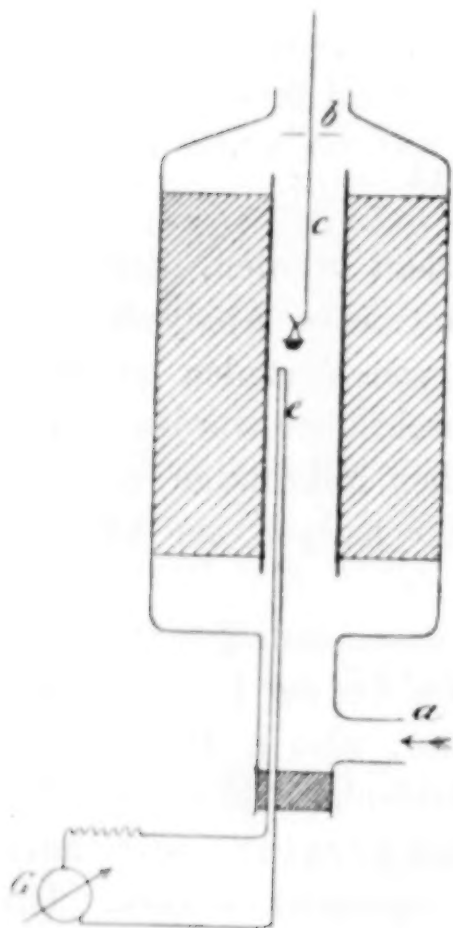


Fig. 1.

<sup>1</sup> Vergl. NERNST, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 7, 253.

Es wurde so verfahren, daß das Tiegelchen erst leer, dann mit 2—3 mg des Karbonats auf der Mikrowage gewogen wurde, dann in den Ofenraum gebracht wurde und 10 Minuten bei der betreffenden konstanten Temperatur erhitzt wurde. Nach Ablauf dieser Zeit wurde das Gewicht wieder auf der Mikrowage bestimmt. Dabei bot diese den weiteren Vorteil, daß sie eine sehr rasche Wägung erlaubt, so daß auch hygroskopische und  $\text{CO}_2$ -anziehende Substanzen, wie es ja die Oxyde der Erdalkalien in hohem Maße sind, genau gewogen werden konnten, indem nämlich je  $\frac{1}{2}$ , 1 und  $1\frac{1}{2}$  Minuten usw., vom Herausnehmen des Tiegelchens aus dem Ofen an gerechnet, gewogen wurde, und aus den Ablesungen auf das Gewicht im Moment der Abkühlung recht genau extrapoliert werden konnte. Die Größe dieser Extrapolation ist in den folgenden Resultaten mit angegeben.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind tabellarisch angeordnet, dabei sind die Gewichte in Skalenteilen angeführt, da es sich um Verhältniswerte handelt und so eine Umrechnung in Milligramm entfallen kann.

Die Empfindlichkeit der Wage war bei diesen Versuchen 24.80 Skalenteile Ausschlag pro Milligramm Belastung.

Ich möchte bemerken, daß, wenn man auch im allgemeinen die Ausschläge der Wage in bestimmten Grenzen als vollständig proportional wird annehmen können,<sup>1</sup> hier um jeden diesbezüglichen Fehler auszuschließen, durch genaue Eichung eine empirische Skala festgelegt wurde, die übrigens von der Millimeter-Einteilung im Maximum um ca. 0.3 % abwich.

### I. Calciumkarbonat.

Seit DEBRAY im Jahre 1867 zum ersten Male die Dissoziation des Calciumkarbonats studierte, haben eine Reihe von Forschern diese Zersetzung untersucht,<sup>2</sup> die besonders nach den klassischen Untersuchungen von LE CHATELIER<sup>3</sup> zu einem Schulbeispiel für ein vollständiges heterogenes Gleichgewicht geworden ist.<sup>4</sup>

LE CHATELIER hatte die Dissoziationsdrucke des kohlensauren Kalks bei verschiedenen Temperaturen gemessen und hatte gefunden,

<sup>1</sup> Vergl. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38**, 141.

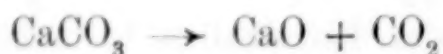
<sup>2</sup> RAOULT, *Compt. rend.* **92**, 189. — WEINHOLD, *Pogg. Ann.* **149** (1879), 121.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **102** (1883), 1243.

<sup>4</sup> Vergl. z. B. NERNST, *Theor. Chemie*, 4. Aufl., S. 461.



dafs z. B. einer Temperatur von  $812^{\circ}$  eine Dissoziationsspannung der Kohlensäure von 763 mm entspreche. Er bemerkt aber, dafs, wenn man das  $\text{CaCO}_3$  einer Temperatur von  $812^{\circ}$  aussetzt, durchaus noch keine geschwinde Zersetzung eintritt, sondern erst bei viel höherer Temperatur, bei  $925^{\circ}$ , und er weist schon darauf hin, dafs sich dies dadurch erklären läfst, dafs die Geschwindigkeit der Reaktion



eine endliche ist und erst bei viel höherer Temperatur so grofs wird, dafs rasche Zersetzung eintritt.

Andererseits fand vor kurzem A. HERZFELD,<sup>1</sup> dafs Marmor bei  $900^{\circ}$  im Kohlensäurestrom (unter Atmosphärendruck) durchaus noch nicht zersetzt wurde.

Nach den Angaben von LE CHATELIER aber müfste man annehmen, dafs die Geschwindigkeit der Zersetzung bei  $900^{\circ}$  schon ziemlich grofs sein müfste.

Es schien also von Interesse, diese Verhältnisse näher zu untersuchen und die Dissoziationstemperatur des  $\text{CaCO}_3$  auch nach der eingangs angegebenen Methode zu bestimmen.

Da selbst die reinsten käuflichen Präparate von  $\text{CaCO}_3$  geringe Mengen von Mg enthielten, so wurde aus reinem isländischen Doppelspat durch Auflösen in HCl und Fällen mit Ammonkarbonat und wiederholtem Auswaschen und Trocknen bei  $150^{\circ}$  ein Präparat dargestellt, das sich als völlig chemisch reines Calciumkarbonat erwies. Dieses wurde sodann, wie oben beschrieben, je 10' lang im  $\text{CO}_2$ -Strom auf bestimmte Temperaturen erhitzt.

(Siehe Tabelle, S. 279.)

Die Ergebnisse dieses Versuches gehen klarer aus dem Kurvenbild (Fig. 2) hervor, in welchem ebenso wie in den folgenden Diagrammen die Temperaturen als Abszissen, die Gewichte der Substanz, nach dem sie 10 Min. auf die betreffende Temperatur erhitzt wurde, als Ordinaten aufgetragen sind.

Es wird also als der Punkt, bei welchem die Zersetzung beginnt,

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 1897, 820.

## Versuch 1.

Abgewogen wurden: 62.20 Skalenteile  $\text{CaCO}_3 = 2.105 \text{ mg.}$ 

Zeit in Min.	Temperatur in °	Gew. nach d. Erhitzen	Extrapolation
10'	200	62.20	—
10	420	62.20	—
10	550	62.20	—
10	800	62.20	—
10	815	62.20	—
10	830	58.65	0.05
10	845	42.00	0.10
10	855	35.60	0.10
10	870	35.40	0.10
10	895	35.00	0.10
10	910	34.95	0.10
10	980	34.90	0.10
10	1070	34.90	0.10

Erhalten: 55.95 %  $\text{CaO}$ Berechnet: 56.04 %  $\text{CaO}$ .

als Dissoziationstemperatur  $825^\circ$  erhalten, in hinreichender Übereinstimmung mit LE CHATELIER.<sup>1</sup>

Ich möchte bemerken, daß diese Kurve vielleicht auch im Hinblick auf eine technische Frage von Interesse sein könnte. Bezüglich der Frage nämlich, durch welche Umstände beim sogenannten Totbrennen von Kalk ein mit Wasser nicht oder sehr langsam lösliches Produkt entsteht und ob dasselbe auf eine unvollständige Zersetzung und Bildung eines basischen Karbonats beim schwächeren Brennen von kohlensaurem Kalk zurückzuführen ist. Während früher vielfach diese letztere Anschauung verfochten wurde, hat A. HERZFELD<sup>2</sup> es sehr wahrscheinlich gemacht, daß diese Erscheinung vielmehr auf die Bildung von Kalksilikaten zurückzuführen ist und nicht auf die Entstehung von basischen Karbonaten.

<sup>1</sup> Ich bin geneigt anzunehmen, daß die hier gefundene Temperatur die richtigere ist. Die Zahlen von LE CHATELIER ergeben eine Kurve, die gerade bei  $812^\circ$  eine unmotivierete Diskontinuität zeigt. Außerdem steigen die Dissoziationsdrucke sehr stark mit den Temperaturen und es könnte wohl sein, daß LE CHATELIERS Temperaturbestimmung nicht ganz richtig war.

<sup>2</sup> HERZFELD, *Zeitschr. f. Rübenz.-Ind.* 1897, 747; siehe auch dort eine ausführliche Literaturzusammenstellung über diese Frage.

Aus der obigen Kurve geht nun in der Tat hervor, daß sich bei der Zersetzung des  $\text{CaCO}_3$  kein basisches Karbonat, das bestimmte

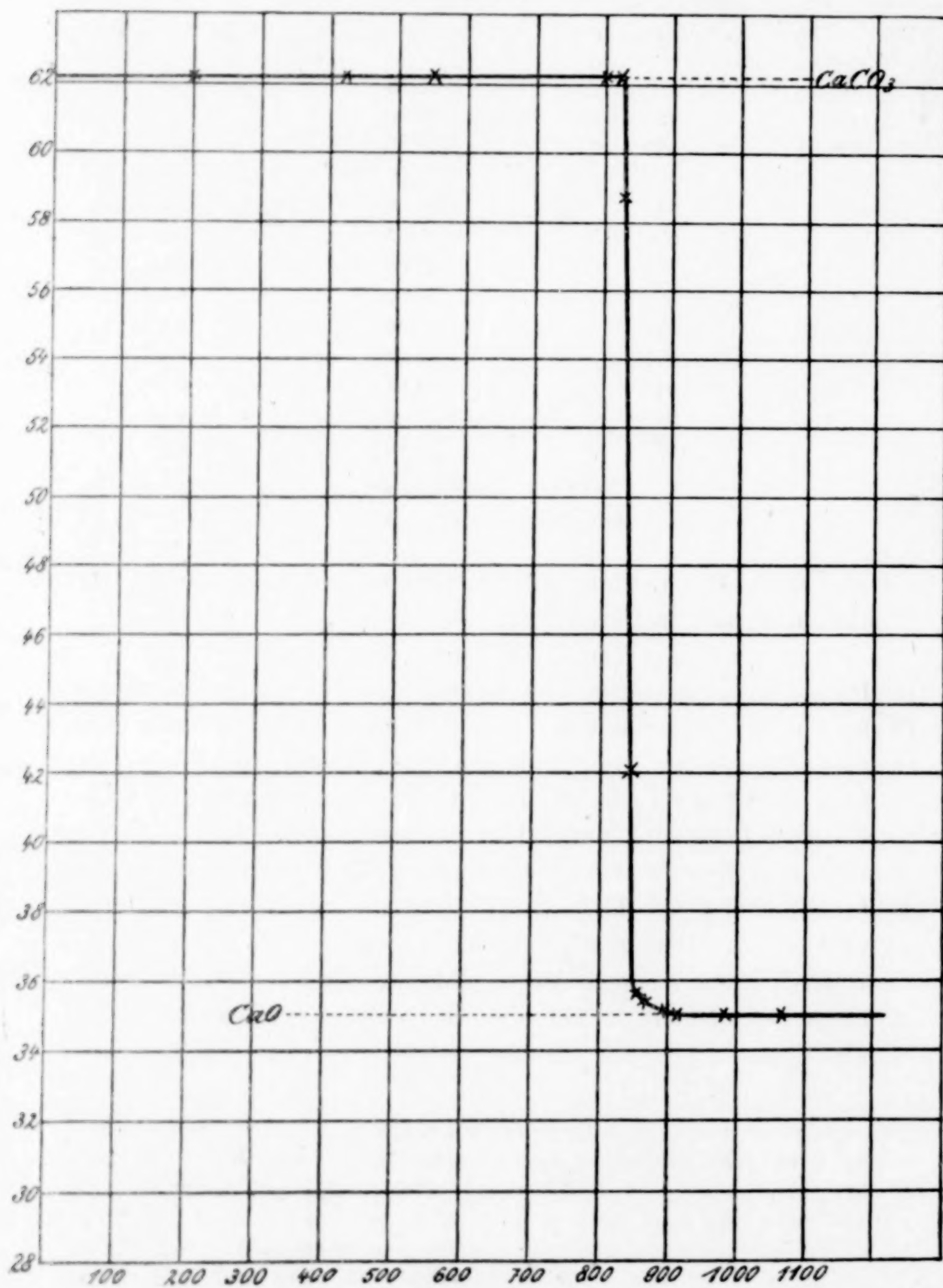
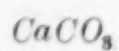


Fig. 2.



Dissoziationstensionen, also auch eine bestimmte Dissoziationstemperatur haben müßte, bildet.

## II. Strontiumkarbonat.

Zu diesen Versuchen wurde ein Präparat benutzt, das aus reinstem  $\text{SrO}$ , das auf seine Reinheit spektroskopisch geprüft worden war, durch Auflösen in Salzsäure und Fällung mit Ammonkarbonatlösung, Wiederholung der Fällung und Trocknen bei  $150^\circ$  hergestellt worden war.

### Versuch 2.

Abgewogen wurden: 66.75 Skalenteile  $\text{SrCO}_3$ .

Zeit in Min.	Temperatur in $^\circ$	Gew. nach d. Erhitzen	Extrapolation
10	200	66.75	—
10	550	66.75	—
10	920	66.75	—
10	1000	66.75	—
10	1100	66.75	—
10	1130	66.75	—
10	1140	66.75	—
10	1145	66.75	—
10	1160	63.30	0.05
10	1170	49.40	0.10
10	1185	46.60	0.15
10	1220	46.60	0.15

Erhalten: 69.82 %  $\text{SrO}$

Berechnet: 70.20 %  $\text{SrO}$ .

Diesen Zahlen entspricht eine ähnliche Kurve wie für  $\text{CaCO}_3$ , nur daß der Knickpunkt, der der Dissoziationstemperatur entspricht, hier vielleicht noch schärfer sich ergibt.

Über die Zersetzungstemperatur des  $\text{SrCO}_3$  lagen bis vor kurzer Zeit nur ganz ungefähre Angaben vor.<sup>1</sup> HERZFELD und STIEPEL<sup>2</sup> haben nun Angaben über die Brenntemperatur des kohlensauren Strontiums gemacht, aber sie gehen zu weit, indem sie angeben, daß nach 1 stündigem Erhitzen bei  $1190^\circ$  37 %  $\text{SrO}$  erhalten werden.

<sup>1</sup> Nach LE CHATELIER beginnt das  $\text{SrCO}_3$  schon bei  $820^\circ$  sich zu zersetzen, *Pogg. Ann.* [2] Beibl. 11, 351, nach SCHAFFGOTSCH verliert es bei Weißglut schnell  $\text{CO}_2$ . *Pogg. Ann.* 113, 615.

<sup>2</sup> *Zeitschr. f. Rübenz.-Ind.* 1898, 84.

Da der Partialdruck der  $\text{CO}_2$  nicht angegeben ist und jedenfalls nach ihren Versuchsbedingungen auch nicht konstant war, so können diese von ihnen angegebenen Zahlen wohl keinen Anspruch auf Allgemeingültigkeit machen.

Aus dem oben angeführten Versuch ergibt sich die Dissoziationstemperatur des  $\text{SrCO}_3$  zu  $1155^\circ$ .

Ich möchte bemerken, daß bei längerem Erhitzen des  $\text{SrCO}_3$  resp.  $\text{SrO}$  in den kleinen Platintiegelchen etwa über  $1200^\circ$  dieselben angegriffen wurden und das  $\text{SrO}$  sich oberflächlich grau färbte, was wohl auf eine Zerstäubung des Platins oder eine chemische Einwirkung des  $\text{SrO}$  zurückzuführen wäre.<sup>1</sup> Doch konnte bei den obigen Versuchen keine Gewichtsänderung des Tiegels konstatiert werden.

### III. Baryumkarbonat.

Es wurde ein Strontium- und Ca-freies sehr reines Präparat benutzt, das in gleicher Weise auf sein Verhalten bei höheren Temperaturen untersucht wurde.

Leider machten sich bei der Zersetzung des  $\text{BaCO}_3$  die eben geschilderten Erscheinungen noch stärker bemerkbar.

Nach den Arbeiten von ABICH,<sup>2</sup> SCHAFFGOTSCH,<sup>3</sup> HERZFELD und STIEPEL<sup>4</sup> würde die Zersetzungstemperatur etwa bei  $1450^\circ$  liegen. Schon bevor diese Temperatur erreicht wurde, wurde das kleine Tiegelchen aus Platinfolie von dem  $\text{BaCO}_3$ , das jedenfalls bei dieser Temperatur schon geschmolzen ist, stark angegriffen, und ich mußte mich damit begnügen, den Wert von HERZFELD und STIEPEL annähernd bestätigen zu können.

### IV. Magnesiumkarbonat.

Über die Temperatur, bei welcher sich das Magnesiumkarbonat zersetzt, liegen verschiedene Angaben vor. Während H. ROSE<sup>5</sup> fand, daß  $\text{MgCO}_3$  bei  $200\text{--}300^\circ$   $\text{CO}_2$  abgibt und beim schwachen Glühen  $\text{CO}_2$ -freies  $\text{MgO}$  erhalten wird, geben MARCHAND und SCHEERER<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Ähnliche Erscheinungen haben für  $\text{BaCO}_3$ . HERZFELD u. STIEPEL (l. c.) für  $\text{BaSO}_4$ . HULETT u. BERGER, *Z. anorg. Chem.* **40**, 209 und andere gefunden.

<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* **23**, 214.

<sup>3</sup> *Pogg. Ann.* **113**, 615.

<sup>4</sup> *Zeitschr. f. Rübenx.-Ind.* **1898**, 84.

<sup>5</sup> *Pogg. Ann.* **83**, 423.

<sup>6</sup> *Journ. prakt. Chem.* **50**, 385.

an, daß sie aus  $\text{MgCO}_3$  selbst durch heftiges Glühen nicht alle  $\text{CO}_2$  vertreiben konnten.<sup>1</sup>

Für die folgenden Versuche über die Zersetzung des Magnesiumkarbonats wurde zunächst das kristallisierte  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>2</sup> verwendet, das durch Fällung einer Magnesiumsulfatlösung mit  $\text{NaHCO}_3$  hergestellt war.<sup>3</sup> Durch längeres Erhitzen auf  $225^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom gelang es, daraus fast alles Kristallwasser zu vertreiben, wie folgende Analyse zeigt, und so ein neutrales, wasserfreies  $\text{MgCO}_3$  darzustellen.

Bei dieser wie bei den folgenden Analysen wurden  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  direkt bestimmt, indem das  $\text{MgCO}_3$  in einem Platinschiffchen im Verbrennungsrohr stark geglüht wurde und das  $\text{H}_2\text{O}$  und die  $\text{CO}_2$  durch Auffangen im  $\text{CaCl}_2$ - resp. Natronkalkrohr bestimmt wurden. Das  $\text{MgO}$  wurde in einer zweiten Probe durch Glühen bestimmt.

Für $\text{MgCO}_3$ berechnet:		Erhalten:
$\text{H}_2\text{O}$	—	0.51 %
$\text{MgO}$	47.85 %	47.45 %
$\text{CO}_2$	52.15 %	51.83 %

Das Salz hatte somit noch keine  $\text{CO}_2$  verloren, wohl aber nahezu alles Kristallwasser.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wie bei den Erdalkalien vorgenommen.

(S. Tabelle, S. 284.)

Daraus geht hervor, daß die Dissoziationstemperatur des kristallisierten Magnesiumkarbonats  $445^\circ$  ist.

Doch zeigt die diesen Zahlen entsprechende Kurve einige Unregelmäßigkeiten, besonders im Temperaturintervall zwischen  $500$  und  $550^\circ$ , die Veranlassung gaben, zu prüfen, ob auch auf anderem Wege erhaltenes Magnesiumkarbonat sich ebenso verhält.

Schon LE CHATELIER hat gefunden,<sup>4</sup> daß sich inbezug auf die

<sup>1</sup> Vor kurzer Zeit hat W. C. ANDERSON, *Proc. Chem. Soc.* **21**, 11, eine Notiz „über die Bildung von Magnesia aus Magnesiumkarbonat“ veröffentlicht; er fand, daß das „schwere Karbonat“ erst oberhalb  $810^\circ$  alle  $\text{CO}_2$  abgab; doch ist leider aus der kurzen Notiz weder über die Versuchsbedingungen noch über die Darstellungen des „schweren Karbonats“ etwas zu entnehmen.

<sup>2</sup> FRITSCH, *Pogg. Ann.* **37**, 304.

<sup>3</sup> Vergl. v. KNORRE, *Zeitschr. analyt. Chem.* **34**, 360.

<sup>4</sup> l. c.



## Versuch 3.

Abgewogen wurden: 60.75 Skalenteile  $\text{MgCO}_3 = 2.46 \text{ mg.}$ 

Zeit in Min.	Temperatur in °	Gew. nach d. Erhitzen	Extrapolation
10	200	60.65	—
10	235	60.60	—
10	265	60.35	0.10
10	280	60.35	0.10
10	350	60.35	0.10
10	420	60.35	0.10
10	440	60.35	0.10
10	450	54.15	0.05
10	455	50.60	0.10
10	465	46.05	0.20
10	470	42.65	0.25
10	480	40.95	0.30
10	490	39.75	0.30
10	495	39.25	0.30
10	530	37.15	0.30
10	565	30.65	0.40
10	590	29.15	0.40
10	600	29.15	0.40

Erhalten: 48.30 %  $\text{MgO}$  (bezogen auf 60.35 Skalenteile)Berechnet: 47.85 %  $\text{MgO}$ .

Dissoziationsspannung gefälltes  $\text{CaCO}_3$ , Kreide, Doppelspat usw. völlig verschieden verhielten; ähnliche Erscheinungen hat man in vielen anderen Fällen speziell für  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$  konstatiert und es scheint, als ob vor allem die Geschwindigkeiten, mit denen sich bei der Zersetzung das Gleichgewicht einstellt, für die verschiedenen Formen der Karbonate verschieden groß wird.

Es war also zu erwarten, daß durch die Untersuchung einer lockereren Form von  $\text{MgCO}_3$  die erwähnten Unregelmäßigkeiten erklärt werden könnten.

Zunächst zeigte sich aber, daß das gleichfalls kristallisierte, aber viel leichtere  $\text{MgCO}_3$ , daß man nach dem Verfahren von ENGEL<sup>1</sup> aus Ammonmagnesiumkarbonat durch Trocknen bei 130 bis 140° herstellen kann,<sup>2</sup> sich ähnlich verhielt, wie das in seinem Verhalten oben beschriebene Präparat.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 129, 598.<sup>2</sup> Auch hier trocknet man zweckmäßig im  $\text{CO}_2$ -Strom, wo man ohne Zersetzung befeuchten zu müssen, bei viel höherer Temperatur trocknen kann.

Um vergleichbare Resultate zu haben, erschien es also notwendig, gefälltes  $\text{MgCO}_3$  zu verwenden, aber es ist bisher kein Weg angegeben worden, um ein gefälltes neutrales Magnesiumkarbonat darzustellen. Eine Methode dafür ergab sich schliesslich auf folgende Weise:

H. ROSE<sup>1</sup> hat gelegentlich die Beobachtung gemacht, dass basische Magnesiumkarbonate, wie sie durch Fällung heisser Magnesiumsalzlösungen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung erhalten werden, beim Trocknen bei  $80^\circ$  noch mehr bei  $100^\circ$  beträchtliche Mengen von  $\text{CO}_2$  aus der Luft anziehen.

Es gelang nun durch längeres Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom bei  $225^\circ$  basisches Magnesiumkarbonat in reines neutrales  $\text{MgCO}_3$  überzuführen, da die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme bei dieser Temperatur genügend rasch erfolgt:

Ich führe folgenden Versuch an:

Eine kochende Lösung von 25 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  wurde mit der äquivalenten Menge einer heissen Sodalösung versetzt, aufgeköcht, abgesaugt und der Niederschlag mit heissem Wasser gewaschen. Dabei gehen, wie ich hervorheben möchte, weil diese Tatsache für die quantitative Bestimmung des Mg von Wichtigkeit sein könnte, nur Spuren von Mg ins Filtrat über.<sup>2</sup>

Die Analyse des bei  $60^\circ$  getrockneten Niederschlags ergab:

	Erhalten:	Berechnet für $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ :
MgO	41.12 %	41.54 %
$\text{CO}_2$	36.41 %	36.23 %
$\text{H}_2\text{O}$	22.56 %	22.23 %

Dieser Niederschlag wurde bei  $225^\circ$  in einem geeigneten Trocknenofen in einem durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrockneten  $\text{CO}_2$ -Strom getrocknet. Entsprechende Analysen zeigten, dass die  $\text{CO}_2$  bei dieser Temperatur von dem basischen Magnesiumkarbonat verhältnismässig rasch aufgenommen wurde, dagegen musste sehr lange Zeit erhitzt werden, um das  $\text{MgCO}_3$  auch wasserfrei zu erhalten.

Nach 6 stündigem Trocknen ergab eine Analyse:

	Erhalten:	Berechnet für $\text{MgCO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$ :
MgO	44.82 %	44.65 %
$\text{CO}_2$	48.45 %	48.69 %
$\text{H}_2\text{O}$	6.97 %	6.65 %

<sup>1</sup> Pogg. Ann. 83 (1851), 432.

<sup>2</sup> Vergl. H. ROSE, Pogg. Ann. 83, 429.

Durch längeres Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz im  $\text{CO}_2$ -Strom bei  $230^\circ$  (wobei diese Temperatur genau eingehalten werden

Abgewogen wurden: 68.70 Skalenteile = 1.771 mg  $\text{MgCO}_3$ .

Zeit in Min.	Temperatur in $^\circ$	Gew. nach d. Erhitzen	Extrapolation
10	235	68.70	0.05
10	237	67.90	0.05
10	240	66.80	0.05
10	250	65.80	0.05
10	255	65.35	0.05
10	260	65.15	0.05
10	265	64.65	0.05
10	280	64.65	0.05
10	290	64.60	0.05
10	300	64.10	0.05
10	310	64.10	0.05
10	325	63.75	0.10
10	335	63.70	0.10
10	340	63.45	0.10
10	345	63.45	0.10
10	350	62.95	0.05
10	360	62.90	0.05
10	365	62.90	0.05
10	370	62.90	0.05
10	380	62.70	0.05
10	385	62.25	0.05
10	390	62.25	0.05
10	395	62.10	0.05
10	410	61.60	0.05
10	415	61.30	0.05
10	420	61.20	0.05
10	435	59.75	0.10
10	445	54.75	0.10
10	455	45.65	0.15
10	465	41.10	0.20
10	480	38.70	0.25
10	500	38.15	0.25
10	510	37.10	0.25
10	515	35.70	0.25
10	520	32.95	0.30
10	580	32.95	0.30
10	590	32.95	0.30
10	630	32.95	0.30

Erhalten: 47.97 %  $\text{MgO}$ .  
Berechnet: 47.85 %  $\text{MgO}$ .



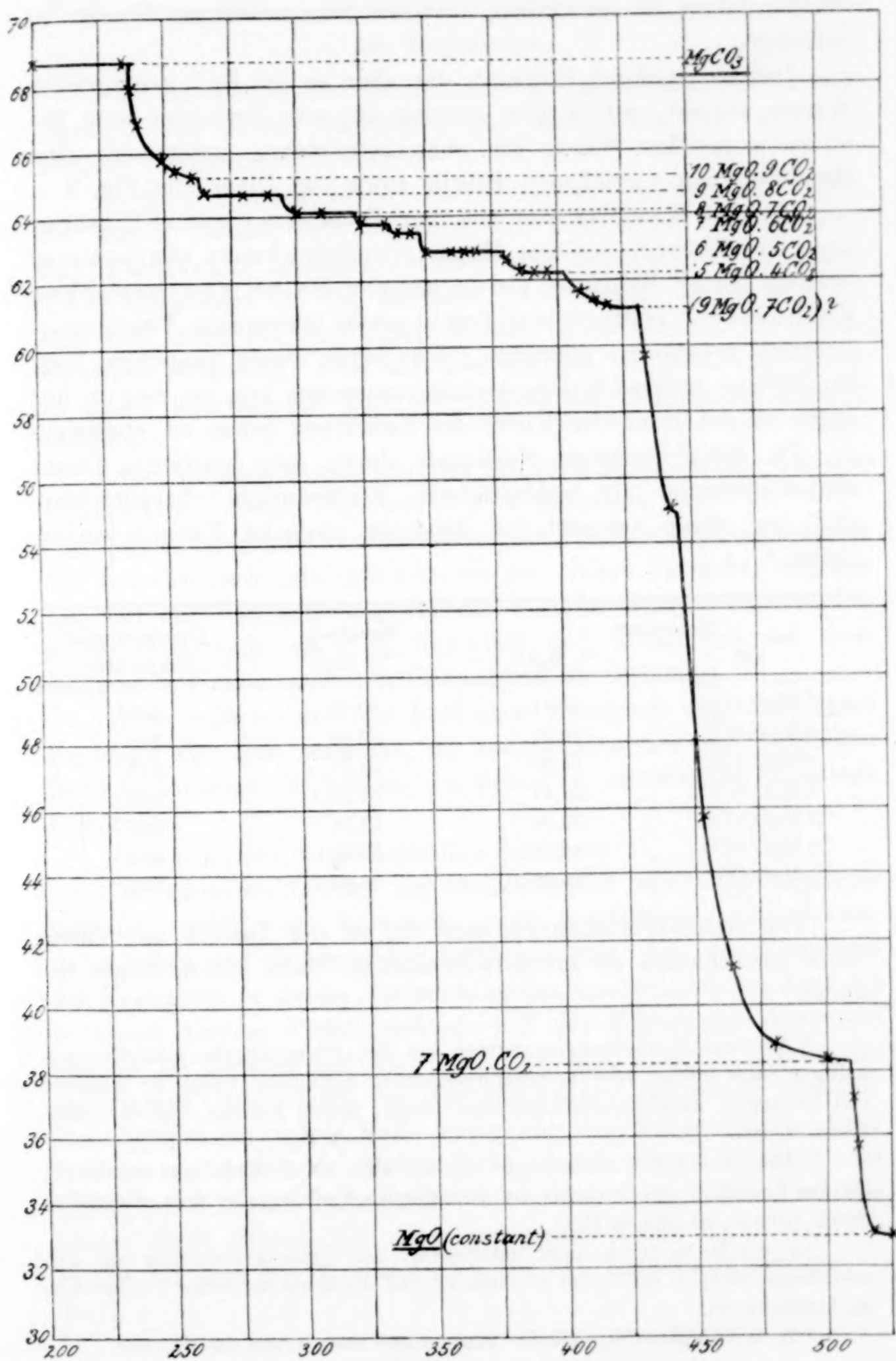


Fig. 3.

mufste) gelang es schliesslich, auch die letzten Mengen Wasser zu entfernen.

Das so erhaltene Präparat, das aber an der Luft rasch wieder Wasser anzieht, wurde nun inbezug auf sein Verhalten beim Erhitzen in gleicher Weise, wie oben beschrieben, untersucht. Die Resultate zeigt vorstehende Tabelle sowie das Diagramm Fig. 3.

Es geht besonders klar aus dem Diagramm (Seite 287) hervor, dass die Zersetzung des Magnesiumkarbonats stufenweise erfolgt unter Bildung einer ganzen Reihe von basischen Karbonaten<sup>1</sup> (entsprechend dem in einem bestimmten Temperaturintervall konstanten Gewicht). Da jedes dieser basischen Karbonate eine bestimmte Dissoziations-temperatur hat, ist man in der Lage, an der Hand der Kurve die Zersetzung genau zu studieren.

Da diese basischen Karbonate durch eine bestimmte Dissoziationsspannung als wohldefinierte Verbindungen charakterisiert sind, so wurde versucht für dieselben einfache Formeln aufzustellen.<sup>2</sup>

Berechnet für	% MgO	Erhalten % MgO	Dissoziations- temperatur
10 MgO.9 CO <sub>2</sub>	50.64	50.58	265°
9 MgO.8 CO <sub>2</sub>	50.79	50.98	295
8 MgO.7 CO <sub>2</sub>	51.20	51.37	325
7 MgO.6 CO <sub>2</sub>	51.51	51.69	340
*6 MgO.5 CO <sub>2</sub>	52.36	52.35	380
*5 MgO.4 CO <sub>2</sub>	53.41	53.03	405
7 MgO.CO <sub>2</sub>	86.53	86.31	510

Von diesen Verbindungen sind die in der Tabelle mit einem Stern bezeichneten als kristallwasserhaltige Salze schon länger bekannt.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ähnliche Erscheinungen wurden bei der Wasserabgabe kristallwasserhaltiger Salze infolge von Temperatursteigerung gefunden. Vergl. die Arbeiten von MÜLLER u. ERZBACH, *Zeitschr. phys. Chem.*; ferner ANDRAE, *Zeitschr. phys. Chem.* 7, 241.

<sup>2</sup> Die Zahlen der 3. Kolumne ergeben sich dabei direkt aus der Kurve als das Verhältnis des Gewichts des betreffenden Karbonats zu dem schliesslich durch Glühen erhaltenen MgO.

Es wurde natürlich nicht unterlassen, den Versuch mehrmals mit verschiedenen Mengen MgCO<sub>3</sub> zu wiederholen und die Konstanz dieser Verhältnisse zu kontrollieren.

<sup>3</sup> Z. B.: 6MgO.5CO<sub>2</sub>.14H<sub>2</sub>O. JACQUELAIN, *Ann. Chem.* [3] 32, 196.

5MgO.4CO<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O dargestellt von FRITSCH, *Pogg. Ann.* 37, 310.

## V. Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Erdalkalien und des Magnesiums.

Für die quantitative Bestimmung der Erdalkalimetalle nebeneinander und neben Magnesium sind eine Reihe von indirekten Methoden ausgearbeitet worden.<sup>1</sup>

So ist von J. KNOBLOCH<sup>2</sup> eine Methode ausgearbeitet worden, die darauf beruht, daß man die Erdalkalimetalle als Karbonate fällt, das Gewicht desselben bestimmt und durch Glühen mit Borax die Gesamtmenge der  $\text{CO}_2$  feststellt. Aus diesen beiden Angaben läßt sich, wenn nur zwei dieser Metalle anwesend sind, die Menge derselben feststellen. Sind alle drei zugegen, so muß man noch in einem äquivalenten Teil der Lösung das Baryum als Chromat bestimmen.

Diese Methode liefert, wie jede indirekte Methode, nur bei sehr sorgfältigem Arbeiten hinreichend gute Resultate.

Durch die große Verschiedenheit der Dissoziationstemperaturen der Erdalkalikarbonate, die sich bei den obigen Versuchen ergeben hat, war ein Weg gegeben, um die Vorteile einer indirekten Bestimmungsmethode (als z. B. Raschheit und Einfachheit der Ausführung) mit einer größeren Genauigkeit zu verbinden.

Wenn man nämlich die Karbonate zusammen wog, dann jedes Karbonat für sich zersetzte, so konnte man aus der jeweiligen Gewichtsabnahme ( $\text{CO}_2$ ) direkt die Menge des betreffenden Karbonats bestimmen.

Es wurde also folgendermaßen verfahren:

Die salzsaure Lösung der Erdalkalisalze wurde mit Ammonkarbonat gefällt, die Karbonate nach sorgfältigem wiederholtem Auswaschen und Trocknen bei  $200^\circ$  gewogen. Um das Verhältnis der Karbonate in diesem Niederschlag festzustellen, wurden 2—3 mg in einem kleinen Platintiegelchen auf der Mikrowage abgewogen und je 10 Minuten bei  $920^\circ$  und bei  $1170^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom im elektrischen Ofen erhitzt und jedesmal auf der Mikrowage gewogen. Der Verlust im ersten Falle entspricht der Menge  $\text{CaCO}_3$ , beim Erhitzen auf  $1170^\circ$  der Menge  $\text{SrCO}_3$  im Gemenge, während das  $\text{BaCO}_3$  unter diesen Bedingungen unzersetzt bleibt. Zur Kontrolle könnte durch Glühen mit einer gewogenen Menge Borax auch die Menge der dem  $\text{BaCO}_3$  entsprechenden  $\text{CO}_2$  festgestellt werden.

<sup>1</sup> Vergl. auch CHRISTOMANOS, *Zeitschr. analyt. Chem.* **42**, 607.

<sup>2</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* **37**, 733.



Versuch 1.

Es wurden 1 ccm einer  $n/10$   $\text{CaCl}_2$ , 10 ccm einer  $n/10$   $\text{SrCl}_2$  und 20 ccm einer  $n/10$   $\text{BaCl}_2$ -Lösung zusammen in der beschriebenen Weise gefällt und der Niederschlag auf der Mikrowage untersucht.

Gew. d. Substanz beim Erhitzen auf $200^\circ$ <i>a</i>	Gew. nach d. Erhitzen auf $920^\circ$ <i>b</i>	Gew. nach d. Erhitzen auf $1170^\circ$ <i>c</i>	Verlust bei $920^\circ$ entspricht <b>CaO</b>		Verlust bei $1170^\circ$ entspricht <b>SrO</b>		Rest $c-d-e$ entspricht <b>BaO</b>	
			<i>d</i> in Skalentellen	in %	<i>e</i> in Skalentellen	in %	in Skalentellen	in %
82.20	81.55	74.95	0.83	1.01	15.55	18.91	45.51	55.37
51.35	50.85	46.70	0.64	1.24	9.78	19.30	28.20	54.92
62.30	61.85	56.90	0.57	0.92	11.66	18.71	34.71	55.72
69.15	68.60	63.15	0.70	1.02	12.83	18.56	38.56	55.76
77.35	76.75	70.55	0.77	0.99	14.60	18.89	42.88	55.44
Berechnet, bezogen auf die Summe der Karbonate				1.02	—	18.75	—	55.53

Versuch 2.

Verwendet wurden 10 ccm  $n/10$   $\text{CaCl}$ -Lösung und 40 ccm  $n/10$   $\text{SrCl}_2$ -Lösung.

Gewicht nach dem Trocknen bei $200^\circ$	Gewicht nach dem Erhitzen auf $920^\circ$	Gewicht nach dem Erhitzen auf $1170^\circ$	Verlust bei $920^\circ$ entspricht <b>CaO</b>		Verlust bei $1170^\circ$ entspricht <b>SrO</b>	
			in Skalentellen	in %	in Skalentellen	in %
72.10	67.50	49.20	5.87	8.14	43.11	59.78
59.85	55.95	40.65	4.98	8.31	36.03	60.22
Berechnet, bezogen auf die Summe der Karbonate			8.13	—	60.02	

Versuch 3.

Angewendet wurden: 10 ccm  $n/10$   $\text{CaCl}_2$ -Lösung, 20 ccm  $n/10$   $\text{SrCl}_2$ -Lösung und 40 ccm  $n/10$   $\text{BaCl}_2$ -Lösung.

Gewicht nach d. Trocknen bei $200^\circ$ <i>a</i>	Gewicht nach d. Erhitzen auf $920^\circ$ <i>b</i>	Gewicht nach d. Erhitzen auf $1170^\circ$ <i>c</i>	Verlust bei $920^\circ$ entspricht <b>CaO</b>		Verlust bei $1170^\circ$ entspricht <b>SrO</b>		Rest $c-d-e$ entspricht <b>BaO</b>	
			<i>d</i> in Skalentellen	in %	<i>e</i> in Skalentellen	in %	in Skalentellen	in %
78.20	75.45	69.45	3.52	4.49	13.67	17.47	40.61	51.92
67.45	64.85	59.80	3.38	4.92	11.92	17.68	34.54	51.21
80.05	77.15	71.15	3.70	4.62	14.13	17.65	41.43	51.76
Der angewandten Menge entsprechen bezogen auf Karbonate				4.71	—	17.37	—	51.44

Aus den vorstehenden Beleganalysen dürfte hervorgehen, daß sich diese Methode besonders dort eignen würde, wo geringe Mengen eines der Erdalkalimetalle, z. B. Ca neben viel Sr zugegen sind, oder wo man nur wenig Substanz zur Verfügung hat.

Im Anschluß an diese Methode wurde in gleicher Weise eine Methode zur Bestimmung von Magnesium neben den Erdalkalimetallen ausgearbeitet.

Das Prinzip ist hier das gleiche. Nur geschieht die Fällung der Karbonate bei Gegenwart von Magnesium durch heiße  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung und die erhaltenen Karbonate werden bei  $225^\circ$  im  $\text{CO}_2$ -Strom zur vollständigen Überführung des Mg in neutrales Karbonat getrocknet.

Beleganalysen für diese Methode und eine genaue Beschreibung derselben sollen später gegeben werden.

Auch diese Methode eignet sich besonders da zur Ausführung, wo geringe Mengen von Mg neben viel Ca usw. vorhanden sind.<sup>1</sup>

### Zusammenfassung

1. Es wurde eine Methode angegeben, um mit Hilfe der Mikrowage die Dissoziation von Karbonaten u. dergl. zu untersuchen.

2. Es wurden die Dissoziationstemperaturen für kristallisiertes und für gefälltes  $\text{MgCO}_3$ , für  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{SrCO}_3$  mit Hilfe dieser Methode bestimmt.

3. Die Bildung einer Reihe von bisher unbekannten basischen Karbonaten bei der Zersetzung von  $\text{MgCO}_3$  wurde nachgewiesen und deren Zusammensetzung bestimmt.

---

<sup>1</sup> Zur Beurteilung der Genauigkeit dieser Methode ist vielleicht auch folgendes von Interesse:

Bei der Untersuchung des  $\text{CaCO}_3$  (s. oben) wurde anfangs regelmäßig schon vor Erreichung der Dissoziationstemperatur eine Gewichtsabnahme von 0.3 % gefunden. Da diese Abnahme stets bei  $450^\circ$  erfolgte, welche Temperatur der Diss. Temp. des  $\text{MgCO}_3$  entspricht, so war anzunehmen, daß das verwendete „reinste Calciumkarbonat, Kahlbaum“ eine entsprechende Menge (0.6 %)  $\text{MgCO}_3$  enthielt. In der Tat bestätigte mir auf meine Reklamation hin nach längerer Untersuchung die Firma F. A. Kahlbaum, daß das bezogene Präparat einen Gehalt von 0.6 %  $\text{MgCO}_3$  hatte.

4. Es wurde eine Methode zur indirekten Bestimmung von Ba, Ca und Sr in Gemischen der Erdalkalimetalle ausgearbeitet und deren Verwendbarkeit an Beleganalysen gezeigt.

Zum Schlusse sei es mir gestattet, Herrn Prof. W. NERNST für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein reges Interesse und seine zahlreichen Ratschläge während der Durchführung derselben auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

*Göttingen, Universitätsinstitut für physikalische Chemie.*

Bei der Redaktion eingegangen am 21. März 1905.



# Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen I.

## Das Oxalat-Ion.

Nach der Breslauer Dissertation von

HANS SCHÄFER

für die Z. anorg. Chem. bearbeitet von R. ABEGG.

Mit 1 Figur im Text.

Während die Elektroaffinität<sup>1</sup> vieler Kationen aus den elektrolitischen Potentialen wenigstens soweit bekannt ist, daß man über ihre Reihenfolge einigermaßen orientiert ist, so fehlt für die meisten Anionen eine entsprechende Kenntnis. Nur die elementaren Anionen geben nämlich die Möglichkeit, wie die meisten Kationen, ihre Entladungsspannung zu bestimmen. Die wichtigsten Anionen aber sind, wie ABEGG und BODLÄNDER gezeigt haben,<sup>2</sup> komplex und lassen an der Anode nur ihr Einzelion entladen, so daß man z. B. für alle Anionen der Sauerstoffsäuren wie  $\text{SO}_4''$ ,  $\text{NO}_3'$ ,  $\text{ClO}_3'$  etc. aus wässrigen Lösungen keine Entladungspotentiale erhalten kann. Für alle diese Anionen fällt zudem der sehr wichtige Anhaltspunkt des periodischen Systems fort, das, wie ABEGG<sup>3</sup> neuerdings ausgeführt hat, bei den elementaren Ionen wertvolle Gesichtspunkte zur Beurteilung der Elektroaffinität liefert. Bis zur Ermittlung neuer Methoden, die sich vielleicht aus den Zersetzungsspannungen geschmolzener Salze ergeben, ist man einstweilen auf die beiden übrigen Methoden von ABEGG und BODLÄNDER angewiesen, nämlich das Studium der Löslichkeiten und der Komplexbildungstendenz.

Ihre systematische Anwendung soll im Folgenden zunächst auf das Oxalat-Ion geschehen, dessen Neigung zur Komplexbildung bereits bekannt ist und besonders von CLASSEN<sup>4</sup> für elektroanalytische Zwecke ausgenutzt wurde.

<sup>1</sup> ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* **20** (1899), 453.

<sup>2</sup> Ebenda **20** (1899), 457. 498 u. a.

<sup>3</sup> ABEGG, *Z. anorg. Chem.* **39**, (1904), 366.

<sup>4</sup> S. CLASSEN, *Quant. Analyse durch Elektrolyse*.

I. Teil.

Qualitative Übersicht über Löslichkeits- und Komplexbildungs-Verhältnisse der Oxalate.

Mannigfache Komplexbildungen sind bei den Abkömmlingen der Oxalsäure bekannt, wie schon die Existenz zahlreicher kristallisierter Doppelsalze zeigt. Wir können nachweisen, daß das Oxalation mit der überwiegenden Mehrzahl der Schwermetalle komplexe Anionen bildet. Die Neigung der Metalloxalate, sich dem Oxalation als Neutralteil eines neuen komplexen Ions anzulagern, findet Ausdruck sowohl in Doppelsalzbildung, wie in ihrer Löslichkeitserhöhung in einer Oxalatlösung.

Im gleichen Sinne geben folgende zwei Wege Auskunft, die wir eingeschlagen haben: Baryumoxalat ist sehr schwer löslich.

1. Schüttelt man es mit einer Metallsalzlösung und kann man im Filtrat sodann merkliche Mengen  $\text{Ba}^{++}$  (mit  $\text{SO}_4^{--}$ ) nachweisen, so folgt daraus, daß das betreffende Metall Oxalatkomplex gebildet hat. Denn es sind Oxalationen für Komplexbildung verbraucht worden, und um das Löslichkeitsprodukt der  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  aufrecht zu erhalten, mußte, die  $\text{Ba}^{++}$ -Ionenkonzentration steigen.

2. Wenn die Lösung eines Oxalatdoppelsalzes mit Ba-Salzlösungen keine Fällung von  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  ergibt, so ist das ein Zeichen dafür, daß in solchen Lösungen keine genügenden Mengen freier  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ -Ionen, also wesentlich Oxalatkomplex-Ionen vorhanden sind.

Wir wollen im Folgenden der Kürze halber den Weg 1. als die „Ba-Probe“, den Weg 2. als die „Oxal-Probe“ bezeichnen.

**H**

Zunächst ist offenbar die Säure selbst gewissermaßen als komplexe Verbindung aufzufassen,<sup>1</sup> da sie zuerst in  $\text{H}^+$  und das komplexe Ion  $\text{HC}_2\text{O}_4'$  dissoziiert.

**Mg**

Es sind kristallisierte Doppelsalze bekannt von der Form  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Außerdem kristallisiert das Ammoniumdoppelsalz mit einer wechselnden Anzahl Molekeln  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  zusammen.

Von KOHLRAUSCH<sup>2</sup> ist bestimmt worden, daß die Löslichkeit des stabilen Salzes  $\text{MgC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  0.00053 g-Äquivalente im Liter

<sup>1</sup> s. ABEGG u. BODLÄNDER, l. c. S. 474. 478.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 44 (1903), 243.

beträgt. Es lassen sich aber Lösungen von 300facher Übersättigung herstellen, so daß KOHLRAUSCH<sup>1</sup> Leitfähigkeiten auch bei höheren Konzentrationen messen konnte und folgende interessante Tabelle mitteilt:

Tabelle 1.

g-Äquivalente im Liter	Äquivalent-Leit- vermögen
0.0000266	102.4
0.0000528	99.3
0.000155	89.9
0.000310	81.4
0.000528	73.8
0.000620	71.1
0.001239	59.7
0.001438	57.0
0.002146	50.6
0.00248	48.6
0.00495	38.6
0.00535	37.17
0.01338	26.60
0.03347	18.88
0.0837	13.54
0.2093	9.89

Die auffallend starke Abnahme, welche die Äquivalentleitfähigkeit mit zunehmender Konzentration zeigt, kann mit KOHLRAUSCH am besten durch eine Selbstkomplexbildung des Magnesiumoxalats erklärt werden. Die Bildung von komplexen Magnesiumoxal-Anionen konnten wir aber auch deutlich durch die Ba-Probe nachweisen.

### Be

Nach DAWSON<sup>2</sup> existieren auch vom Beryllium Doppeloxalate, von denen man erwarten dürfte, daß sie noch komplexer seien, als die des Magnesiums. Die Angabe, daß sie in Lösung die  $\text{Be}^{++}$ -Ionenreaktionen geben, braucht dem nicht zu widersprechen, da die Reaktionen des  $\text{Be}^{++}$  wegen der größeren Unlöslichkeit der Reaktionsprodukte empfindlicher sind.

Auch hier liefert die Ba-Probe in konzentrierter  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung den Nachweis für Komplexbildung.

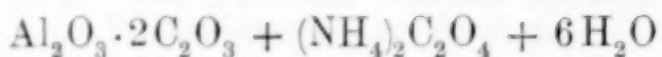
<sup>1</sup> Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wissenschaften. Sitzung d. physik.-mathem. Kl. vom 28. Juli 1904.

<sup>2</sup> ABEGGS Handbuch d. anorg. Chem. II, S. 22. 1905.

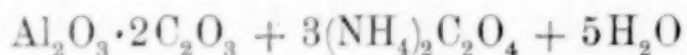


### Al

BEILSTEIN gibt die Formeln:



und



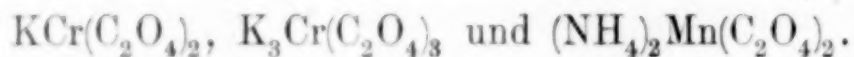
für kristallisierte Doppelsalze an.

Nach ROSENHEIM<sup>1</sup> existieren beständige Ammoniumsalze mit dem Anion  $\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3'''$  und solche mit  $\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2'$ .

Ammoniumoxalat fällt keinen Niederschlag aus Aluminiumnitrat. Versetzt man Aluminiumnitrat mit  $\text{BaCl}_2$ , so fallen die ersten Tropfen Oxalatlösung keinen Niederschlag von  $\text{BaC}_2\text{O}_4$ . Auch die Ba-Probe ergibt Komplexbildung.

### Cr u. Mn

Es existieren kristallisierte Alkalichromi- und Alkalimanganooxalate, so



### Zn

Es existieren feste Doppelsalze vom Typus  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  mit 3 und  $4\text{H}_2\text{O}$ .

Quantitative Bestimmungen am Zinkoxalat verdanken wir BODLÄNDER und KUNSCHERT.<sup>2</sup> Nach diesen ist das Zink in konzentrierten Lösungen von Ammonium- und Kaliumoxalat in Form der komplexen Ionen  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3'''$  vorhanden, die bei der Verdünnung zum Teil in  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2''$  und freies Oxalat zerfallen. Die Beständigkeitskonstante ist:

$$\frac{[\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3''']}{[\text{Zn}'] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4'']^3} = 1.4 \cdot 10^8$$

Das Löslichkeitsprodukt des Zinkoxalats wird berechnet  $= 4.6 \cdot 10^{-9}$ , die Löslichkeit also  $7 \cdot 10^{-5}$ . Ein Liter  $\text{H}_2\text{O}$  löst daher 0.0107 g  $\text{ZnC}_2\text{O}_4$ .

### Cd

Es existieren Salze vom Typus  $\text{CdC}_2\text{O}_4 + 4(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , ferner  $\text{CdC}_2\text{O}_4 + 6(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , und  $\text{CdC}_2\text{O}_4 + 8(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ .

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 11, 176 ff.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 41 (1904), 337.

Die Löslichkeit des praktisch unlöslichen Kadmiumoxalats im Oxalatüberschuß ist nur gering, doch ist das Kadmium in der Lösung durch  $H_2S$  deutlich nachweisbar.

### Fe

**Ferrooxalat.** Das kristallinische Doppelsalz  $K_2Fe(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  ist ziemlich unbeständig. Es spaltet mit Wasser Ferrooxalat ab. Im Oxalatüberschuß ist das Ferrooxalat ziemlich leicht löslich. Dies, sowie die rotbraune, von der der  $Fe^{++}$ -Ionen gänzlich verschiedene Farbe beweisen, daß ein komplexes Ferrooxal-Anion entsteht.

**Ferrioxalat.** Es existieren leicht lösliche Doppelsalze vom Typus  $K_3Fe(C_2O_4)_3$  mit verschiedenem Wassergehalt.

Das Ferrioxalat selbst ist eine grünliche, nicht kristallinische, leicht lösliche Verbindung. Die Ferrioxalsäure  $H_3Fe(C_2O_4)_3$  ist existenzfähig. Ihre aus dem Komplex abdissoziierten Oxalationen sind also zu verdünnt, um mit den  $H^+$ -Ionen der Komplexsäure undissoziierte Oxalsäure in merklichem Betrage zu bilden.

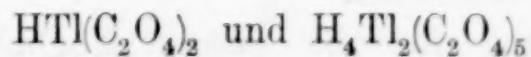
Es gibt ein lösliches zerfließliches Baryumferrioxalat. Seine Stabilität erweist, daß der Ferrioxalkomplex so wenig Oxalationen abspaltet, daß sie nicht einmal zur Erreichung des kleinen  $BaC_2O_4$ -Löslichkeitsprodukts genügen. Aus diesem Grunde wird auch  $BaC_2O_4$  von Ferrisalzlösungen reichlich gelöst. Weiteres s. u.

### Tl

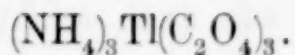
J. F. SPENCER<sup>1</sup> hat die Verschiebung der elektromotorischen Kraft eines Thallo-Thalli-Gemisches durch den Zusatz von Oxalat (ohne Oxalatüberschuß) gemessen. Aus seinen Werten berechnet sich, daß ein Thallioxalatkomplex entsteht, dessen Beständigkeitskonstante ca.  $3.3 \cdot 10^5$  mal so groß ist, als die des Thallokomplexes.

Es scheinen jedoch mehrere Thallikomplexe von verschiedenem Typus in der Lösung vorzukommen.

Nach RABE und A. STEINMETZ<sup>2</sup> existieren nämlich in kristallinen Formen die Säuren



und Salze vom Typus



<sup>1</sup> Inaug.-Diss., Breslau 1905, *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 395.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **37**, 88—112.

Die genannten Verfasser führen die Zersetzung durch wässrige Alkalien und Ammoniak als Grund gegen die Existenz der Thalliooxalationen an. Angesichts des, ebenfalls von SPENCER bestimmten, geringen Löslichkeitsproduktes des Thallihydroxyds erscheint diese Annahme nicht berechtigt. Jedenfalls ist die starke Hydrolyse des löslichen Thalliooxalats  $\text{Tl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  ein Zeichen für die Schwäche des Ions  $\text{Tl}^{+++}$ .

#### Co

Es existieren Doppelsalze von der Form  $\text{K}_2\text{Co} \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Das Cobaltooxalat  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist in Wasser schwer löslich.

Seine Löslichkeit im Oxalatüberschuß ist sehr gering. Auch wenn man  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  mit Kobaltnitrat schüttelt (Ba-Probe), ist im Filtrat durch  $\text{SO}_4^{--}$  nur wenig Ba nachzuweisen.

Nach SÖRENSEN<sup>1</sup> ist ein Cobaltioxalat, und zwar ein beständiges Ammoniumsalz mit dem Anion  $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  bekannt.

#### Ni

$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ist sehr schwerlöslich in Wasser. Es ist das Salz  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  bekannt.

Die Löslichkeit des Nickeloxalats im Oxalatüberschuß ist nicht sehr groß, aber deutlich; auch die Ba-Probe mit Nickelnitrat ergibt einen starken Niederschlag von  $\text{BaSO}_4$ .

#### Sn

Der weiße Niederschlag von Stannooxalat, den eine Oxatlösung aus Stannochlorid fällt, löst sich leicht im Oxalatüberschuß auf. Durch  $\text{BaCl}_2$  fällt aber  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  aus der Lösung.

BEILSTEIN gibt das Doppelsalz  $(\text{NH}_4)_2\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  an.

Aus Stannichloridlösung fällt Ammoniumoxalat keinen Niederschlag. Das Ausbleiben des Niederschlages kann sowohl auf geringe Metallionenkonzentration hinweisen (z. B. in Chloridlösungen bei Existenz stark komplexer Haloide) oder auf hohe Komplexität des entstandenen Metalloxalats.

Die Entscheidung für die zweite Möglichkeit erbringt die Oxal-Probe. Aus der entstandenen Lösung ist durch  $\text{BaCl}_2$  eine Fällung nicht zu erzielen, wie auch leicht durch die Ba-Probe mit Stannichlorid gezeigt werden kann.

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 11, 1.



### Pb

Von dem weissen Bleioxalat sind im Überschufs von Oxalat nur Spuren löslich. Ein Doppelsalz  $K_2Pb(C_2O_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$  wird angegeben.

### Cu

Cuprioxalate  $K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  und  $4H_2O$  sind seit den Untersuchungen von VOGEL und RAMMELSBERG (1855) genauer bekannt. Die Löslichkeit im Oxalatüberschufs ist grofs. Weiteres s. u.

### Sb, Bi

Doppelsalze von der Form  $Na_2Sb(C_2O_4)_3$  und  $KBi(C_2O_4)_2$  sind bekannt.

### Hg

Die Löslichkeit des weissen Mercuriooxalats im Oxalüberschufs ist nicht nachweisbar. BEILSTEIN gibt keine kristallisierten Doppelsalze an.

Dagegen nennt er das Mercurioxalat  $(NH_4)_2Hg(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ .

Aus einer Mercurichloridlösung fällt Ammoniumoxalat keinen Niederschlag. Im Filtrat des mit  $BaC_2O_4$  geschüttelten Mercurichlorids fällt  $SO_4^{--}$  einen schwachen Niederschlag. Hieraus einen Schlufs auf geringe Komplexbildungstendenz des  $Hg^{++}$  zu machen, ist nicht ohne weiteres berechtigt. Denn da starke Mercurichloridkomplexe existieren<sup>1</sup>, könnte die Mercurioxalatkomplexbildung hier wenig hervortreten.

In der Tat hat ABEGG<sup>2</sup> durch das Eintreten basischer Reaktion bei Einwirkung von  $HgO$  auf Alkalioxalat erwiesen, dafs eine sehr erhebliche Komplexbildungstendenz zwischen  $Hg^{++}$  und  $C_2O_4^{--}$  vorhanden ist. Allerdings ist zuzugeben, dafs auch im Filtrat von mit  $BaC_2O_4$  geschütteltem Mercurinitrat, bei dem eine anderweitige Komplexbildung schwerlich vorhanden ist, der  $BaSO_4$ -Niederschlag nicht sehr stark ist.

### Ag

Die Löslichkeit des weissen Silberoxalats im Oxalatüberschufs ist nicht nachweisbar, seine Wasserlöslichkeit gering. Weiteres s. u.

### Pt

Interessant zu erwähnen ist, dafs eine in Wasser leicht lösliche Platosooxalsäure von der Formel  $H_2Pt(C_2O_4)_2$  angegeben wird.

<sup>1</sup> S. a. SHERRILL, Inaug.-Diss., Breslau 1903. *Ostw. Ztschr.* **43** (1903), 705.

<sup>2</sup> Theorie d. elektrolyt. Dissoziation (AHRENS Sammlung Bd. 8) S. 78 (1903).

Pd, Nb, Zr, Th

Nach VEZES existiert auch eine Palladooxalsäure, wie wir der Einleitung einer Arbeit von FRANZ RUSS<sup>1</sup> über Nioboxalsäure entnehmen. Ebendort finden sich Angaben über Salze mit den Anionen  $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{''''}$  und  $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{''''}$ .

Überblicken wir die Reihe der eben besprochenen Oxalate, so finden wir bestätigt, daß offenbar sowohl die Zahl wie die Stabilität der existierenden Komplexe groß ist. Wir müssen danach dem Oxalation eine geringe Elektroaffinität zuschreiben. Dies folgt auch aus der Tatsache, daß fast alle Schwermetalloxalate schwerlöslich in Wasser sind. Die geringe Haftintensität der Metalle der höheren Valenzstufen finden wir deutlich in dem Umstande ausgeprägt, daß ihre Oxalat-Salze die Neutralteile der beständigsten Komplexe bilden.

Scheinbar nicht im Einklange damit steht der Umstand, daß wir die größte Löslichkeit in Wasser beim Ferri-, Stanni-, Thalli- und Mercurioxalat beobachten. Doch ist nach ABEGG und BODLÄNDER nur die Ionenlöslichkeit als abhängig von der Elektroaffinität anzusehen. Die Oxalationenkonzentration müssen wir jedoch in diesen Lösungen gering, sehr groß aber die Konzentration der komplexen Ionen annehmen. Das können wir in Zusammenhang mit der großen Tendenz zur Oxalatkomplexbildung setzen, da offenbar in solchen Lösungen das Oxalation eine große aktive Masse des zu addierenden Neutralteiles vorfindet.

Die große Löslichkeit der Oxalsäure selbst steht nicht mit der Schwäche des  $\text{C}_2\text{O}_4^{''}$ -Ions im Widerspruch, da ihre Lösung wesentlich die sauren (komplexen) Ionen  $\text{HC}_2\text{O}_4'$  enthält (s. w. u.).

Beim Cupri-, Stanno- und Ferrooxalat haben wir eine ihrer Elektroaffinität entsprechende Komplexbildungstendenz, verbunden mit geringer Wasserlöslichkeit.

Das Nickeloxalat neigt merklich mehr zur Komplexbildung als das Kobaltoxalat, ihre Wasserlöslichkeit scheint sich umgekehrt zu verhalten. Beide zeigen minimale Löslichkeit in Wasser, ebenso wie das Zink-, Kadmium- und Aluminiumoxalat, bei denen wir ebenso deutliche Komplexbildung konstatieren konnten.

Auffallend ist, daß Silber-, Mercurio- und Bleioxalat so wenig, das Magnesiumoxalat dagegen stark zur Komplexbildung neigen.

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 31, 42 ff.

## II. Teil.

### Der Kupferoxalkomplex.

Die festen Alkalikupferoxalate sind seit den Untersuchungen VOGELS<sup>1</sup> bekannt. Dieser zeigte, daß Alkalioxalat aus Kupfersulfat zuerst hellblaues Kupferoxalat ausfällt, welches mit einem Überschuß von Alkalioxalat in ein schönes dunkelblaues Doppelsalz übergeht. Das Kaliumdoppelsalz ist das bei weitem schwerstlösliche der Alkalikupferoxalate.

Wir möchten an dieser Stelle darauf hinweisen, worauf unseres Wissens noch nirgends aufmerksam gemacht worden ist, daß man infolgedessen z. B. eine Lösung von Ammoniumkupferoxalat als Reagens auf — allerdings nur ziemlich konzentrierte — Kaliumsalzlösungen benutzen kann, aus denen sich einige Zeit nach dem Zusatz der Doppelsalzlösung Kristalle von Kaliumkupferoxalat ausscheiden.

Das Kaliumkupferoxalat zeigt in phasentheoretischer Hinsicht interessante Verhältnisse.

Zunächst ist festzustellen, daß es in zwei verschiedenen kristallinen Modifikationen von ungleichem Wassergehalt vorkommt.

Auch RAMMELSBURG<sup>2</sup> und andere kennen lange Nadeln, die  $4\text{H}_2\text{O}$  enthalten und ihrer geringen Haltbarkeit wegen nicht kristallographisch meßbar waren, und Prismen, bei denen Winkel von  $108^\circ 52'$  und  $72^\circ 30'$  gefunden wurden. Die Angaben, welche von beiden Modifikationen sich eher aus der Lösung ausscheiden, schwanken an den verschiedenen Literaturstellen. Jedenfalls ist den Beobachtern eine Tatsache entgangen, die wir an einer großen Reihe von Versuchen bestätigen konnten.

Läßt man eine warme Lösung von Kaliumkupferoxalat erkalten, so scheiden sich zuerst hauptsächlich lange dunkelblaue Nadeln aus, neben denen sich in geringer Menge kleine Kristalle finden, für deren kristallographische Identifizierung mit den von RAMMELSBURG gemessenen wir Herrn Prof. MILCH Dank schulden.

Läßt man die Kristalle in der Lösung stehen, so beobachtet man, daß in einem Zeitraum von 1—2 Tagen sich sämtliche Nadeln in die andere Form umgewandelt haben. Es wurden Versuche angestellt, um festzustellen, ob bei verschiedenen Temperaturen die eine oder die andere Modifikation allein auskristallisiere und be-

<sup>1</sup> Jahresber. f. d. Fortschritte d. Chemie 1855, 465.

<sup>2</sup> Jahresber. f. d. Fortschritte d. Chemie 1855, 464.



ständig sei. Hierbei ergab sich, daß in allen Fällen zunächst beide Formen auftraten und die langen Nadeln nach einiger Zeit verschwanden.

Es liegt also offenbar ein Fall von Monotropie vor, indem die Nadeln bei allen erreichbaren Temperaturen labil sind.

Die Analyse der Kristalle wurde folgendermaßen ausgeführt: Der Kupfergehalt wurde jodometrisch bestimmt. Der Oxalatgehalt wurde durch Titration mit Permanganat ermittelt. Durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Ammoniumsulfat wurde das Salz in Kaliumkupfersulfat übergeführt und daraus der Kaliumgehalt berechnet. Die Analysenresultate zeigten sehr gute Übereinstimmung.

Es ergab sich, übereinstimmend mit den bisherigen Angaben, daß die zuerst auskristallisierenden, unbeständigen langen Nadeln der Formel  $K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ , die Kristalle der beständigen Form der Formel  $K_2Cu(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  entsprechen.

Nach Analogie mit anderen Salzhydraten ist also wahrscheinlich anzunehmen, daß die wasserreichere labile Form bei tieferen Temperaturen ihrem Stabilitätsgebiet näher kommt.

Außerdem befinden sich die Alkalikupferoxalate im Zustande des Umwandlungsintervalles.<sup>1</sup> Beim Zusammenbringen mit Wasser scheiden sie Kupferoxalat ab. Ihre Lösungen enthalten, auch wenn Kupferoxalat als Bodenkörper vorhanden ist, stets mehr Oxalat, als der Formel des Komplexes entspricht.

Um einen Aufschluß über den Bereich des Umwandlungsintervalles beim Kaliumkupferoxalat zu erhalten, wurden zunächst reine Präparate dargestellt.

Reines Kupferoxalat wurde entsprechend den Angaben von SEUBERT und RAUTER<sup>2</sup> gewonnen: Eine  $CuSO_4$ -Lösung wurde mit Ammoniumoxalat gefällt. Der feine Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst, durch Eingießen in verdünnte Essigsäure grobkörnig ausgefällt, gewaschen und bei 80—90° getrocknet und sorgfältig analysiert.

Reines Kaliumkupferoxalat erhielt man am besten, indem man Ammoniumkupferoxalat zu einer Kaliumsalzlösung setzte und langsam auskristallisieren ließ. Die Kristalle wurden in dünnen Schichten abgesaugt und lufttrocken gemacht.

<sup>1</sup> MEYERHOFFER, *Zeitschr. physik. Chem.* **5** (1890), 109; vgl. auch AUERBACH, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **10** (1904), 161.

<sup>2</sup> *Ber.* **25**, 2823.

Es wurden Lösungen, welche Doppelsalz und Kaliumoxalat und solche, welche Doppelsalz und Kupferoxalat als Bodenkörper enthielten, bei 25° und bei 50° geschüttelt. Es zeigte sich, daß erst nach sehr langem (ca. vierwöchentlichem) Schütteln eine Übereinstimmung der Analysen zu erzielen war.

Die Resultate sind in folgender Tabelle vereinigt, in welcher D Doppelsalz, K Kaliumoxalat, C Kupferoxalat bedeutet:

Tabelle 2.

Bodenkörper	Temperatur 25°		Temperatur 50°	
	D, K	D, C <sup>1</sup>	D, K	D, C
molare Konzentration an Cu	$9.07 \cdot 10^{-4}$	$7.18 \cdot 10^{-2}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	$5.57 \cdot 10^{-2}$
überschüssiges K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Konz. an freiem Oxalat)	1.256	$1.143 \cdot 10^{-1}$	2.59	$2.76 \cdot 10^{-1}$

Wenn wir uns die Werte von Tabelle 2 in ein Kurvenbild eingetragen denken, so bilden die D, K- und D, C-Kurven mit der Temperaturachse und somit auch miteinander sehr spitze Winkel, ihr Schnittpunkt ist sehr weit hinausgeschoben. Das Umwandlungsintervall erstreckt sich also über ein sehr großes Temperaturgebiet.

Um die Natur des Komplexes zu ermitteln, wurde zunächst ein qualitativer Überführungsversuch gemacht. Ammoniumkupferoxalatlösung wurde in einem U-Rohr mit Ammoniumoxalatlösung überschichtet und dann elektrolysiert. Es zeigte sich, daß die blaue Schicht vollständig nach der Anode wanderte.

Sodann sind folgende Reaktionen bemerkenswert:

1. Kupferhydroxyd gibt in Ammoniumoxalat eine basische Lösung. Da dem Löslichkeitsprodukt des schwerlöslichen Cu(OH)<sub>2</sub>,

<sup>1</sup> Anmerkung. Die Konstante für die Bildung des Kupferoxalatkomplexes aus Neutralteil und Einzelion läßt sich übrigens aus den Zahlen der Vertikalkolumne D, C dieser Tabelle berechnen, da wir weiter unten beweisen, daß die Formel des Komplexions Cu(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>'' ist.

Die theoretische Diskussion der Bestimmung dieser Konstanten ist beim Ferrooxalat (s. w. u.) näher ausgeführt. Da wir die Wasserlöslichkeit des CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bei 25° gleich  $1.56 \cdot 10^{-4}$  Mol analytisch bestimmen konnten, ergibt sich

$$\frac{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2'']}{[\text{CuC}_2\text{O}_4][\text{C}_2\text{O}_4'']} = 4 \cdot 10^{-3}.$$

Dabei ist vernachlässigend angenommen, daß die Sättigungskonzentration des CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> lediglich aus undissoziierten Molekeln bestehe.

$[\text{Cu}^{++}] \cdot [\text{OH}']^2 = L$ , im Sättigungsfalle genügt sein muß, deutet die Vermehrung der  $\text{OH}'$ -Konzentration darauf hin, daß  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen für Komplexbildung in Anspruch genommen worden sind. Die Komplexbildung ist hier jedenfalls zum Teil auch in  $\text{Cu}^{++}\text{-NH}_3$ -Bindung zu suchen.

2. Auch die Tatsache, daß das Ferriion infolge seiner geringen Elektroaffinität mehr zur Komplexbildung neigt als das Cupriion, läßt sich im Reagenzglas zeigen. Bringt man nämlich Ferrioxalatlösung und Kaliumkupferoxalatlösung zusammen, so scheidet sich Cuprioxalat aus, indem Kaliumferrioxalat entsteht. Das Oxal-Einzelion wird vom Neutralteil  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  gebunden und der Neutralteil  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  aus seinem Komplex verdrängt.

3. Jodkalium gibt mit Ammoniumkupferoxalat einen Niederschlag von Kaliumkupferoxalat ohne Jodreduktion, was sich durch die infolge der Komplexbildung sehr kleine Cupri-Ionenkonzentration erklärt.

Weiter läßt sich zeigen, daß wenn man Ammoniumoxalat mit Cuprioxalat sättigt, der Gefrierpunkt der Lösung unverändert bleibt, während die spezifische Leitfähigkeit etwas sinkt. Es wurde folgendes Beispiel genau gemessen:

Tabelle 3.

	Gefrierpunktserniedrigung gegen reines Wasser	Spezifische Leitfähigkeit bei 25°
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.0547 molar	0.291°	0.01181
dasselbe + $\text{CuC}_2\text{O}_4$	0.291°	0.01137

Die Tatsache, daß der Gefrierpunkt einer Ammoniumoxalatlösung unverändert bleibt, wenn man Kupferoxalat darin auflöst, die Molekelzahl also unverändert bleibt, ist nur durch die Annahme zu erklären, daß jedes  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ -Ion mindestens ein  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  als Neutralteil addiert und das entstandene Komplexsalz ebenso wie das  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  dissoziiert ist.

Um über die Komplexformel Gewißheit zu erlangen, wurde die Methode der Messung von Konzentrationsketten angewandt, welche BODLÄNDER<sup>1</sup> angegeben hat.

Die Potentiale der Konzentrationsketten wurden nach der Kompensationsmethode bestimmt. Als Nullinstrument wurde ein Kapillarelektrometer, nur ausnahmsweise ein feines Galvanometer, als

<sup>1</sup> Festschrift für DEDEKIND, Braunschweig 1901; s. a. *Z. anorg. Chem.* **39**, (1902) 597.



Normalelement ein Westonelement benutzt. Ein Akkumulator von großer Kapazität lieferte den Hilfsstrom. Die Messungen wurden bei 25° ausgeführt.

Diese Angaben gelten auch für alle übrigen in dieser Arbeit mitgeteilten Potentialmessungen.

Es wurde zunächst versucht, die Potentiale der Lösungen gegen die  $\frac{1}{10}$  n. Elektrode zu messen. Als Elektroden wurden Stäbchen aus mittelstarkem Kupferdraht verwendet, die vorsichtig mit einer ziemlich dicken Schicht galvanisch niedergeschlagenen Kupfers überzogen waren. Messungen mit solchen Elektroden ergaben durchaus inkonstante Werte.

Jedenfalls ist der Cuprikomplex mit dem Kupfermetall nicht im Gleichgewicht, sondern wird von diesem reduziert.

Wir versuchten daher die Anwendung von Elektroden dritter Art und maßen Ketten Quecksilber—Quecksilbersulfid—Kupfersulfid—Lösung— $\frac{1}{10}$  n. Elektrode.

Hierbei zeigten nun zunächst die elektromotorischen Kräfte für verschiedene Präparate des Sulfidgemisches erheblich verschiedene Werte.

Schließlich erhielt man aber doch leidlich konstante und reproduzierbare Werte, wenn man Elektroden, die das gleiche Niederschlagspräparat enthielten, direkt gegeneinander maß. Man hat dann auch den Vorteil, keine störende Flüssigkeitskette zu haben, wie sie zwischen  $\frac{1}{10}$  n. KCl und der Lösung im Elektrodengefäß besteht, da  $\text{NH}_4^+$  und  $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  nahe gleich beweglich sind. Folgende Anordnung erwies sich als empfehlenswert:

Zwei Gefäße *a* und *b* (NERNST) sind, wie es nebengezeichneter Schnitt zeigt, durch ein enges, schräges Röhrchen *c* verbunden, das mit Watte gefüllt ist. Von zwei gegeneinander zu messenden Lösungen wird die konzentriertere in das am unteren Ende des Verbindungsrohres liegende Gefäß *a*, die verdünntere in *b* gefüllt und sodann Elektrodengefäße der üblichen Form<sup>1</sup> mit den Elektroden dritter Art in den entsprechenden Lösungen in *a* und *b* eingehängt.

Die folgende Tabelle 4 gibt eine Reihe der auf diese Weise gemessenen elektromotorischen Kräfte an.

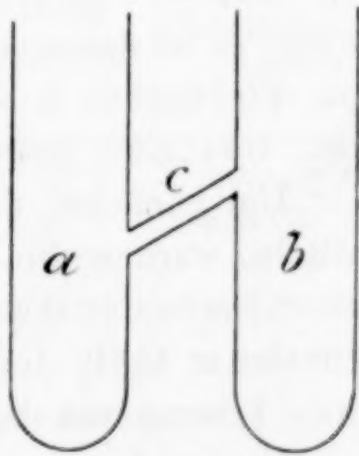


Fig. 1.

<sup>1</sup> OSTWALD-LUTHER, Physicochem. Messungen, S. 377.

In Anbetracht der Schwierigkeit der Messungen ist die Formel  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  für den Komplex in Lösung mit ausreichender Sicherheit durch die mitgeteilten Messungen dargetan.

Tabelle 4.

Molare Konzentration von $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Molare Konzentration von $\text{CuC}_2\text{O}_4$		Molare Konzentration von $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	Molare Konzentration von $\text{CuC}_2\text{O}_4$	EMK in Volt	Daraus berechnet
0.1	0.004	gemessen gegen	0.1	0.02	0.0213	$m = 0.95$
0.1	0.002	" "	0.1	0.02	0.0370	$m = 0.8$
0.1	0.001	" "	0.1	0.02	0.0410	$m = 0.92$
0.1	0.01	" "	0.05	0.01	0.0200	$n/m = 2.0$
0.1	0.005	" "	0.025	0.005	0.0411	$n/m = 2.0$
0.1	0.004	" "	0.02	0.004	0.0520	$n/m = 2.5$

Zu bemerken ist noch, daß die gemessenen Lösungen durch Auflösen von reinem, nach SEUBERT und RAUTER (s. o.) gewonnenem  $\text{CuC}_2\text{O}_4$  in  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösungen dargestellt wurden.

### III. Teil.

#### Das Silberoxalat: Seine Löslichkeit. Das Silberchromatgleichgewicht. Die Dissoziation der Oxalsäure und ihrer Salze.

##### a) Löslichkeit des Silberoxalats.

Wie oben erwähnt, bildet das Silberoxalat nicht merklich Komplexe-Ionen; es ist daher als schwerlöslicher Depolarisator zur Herstellung von Elektroden 2. Art (NERNST), die für Oxalat-Ionen umkehrbar sind, vorzüglich brauchbar.

Um zunächst das Löslichkeitsprodukt des Silberoxalats zu ermitteln, wurden die elektromotorischen Kräfte bestimmt, welche die mit Silberoxalat depolarisierte Silberelektrode in Lösungen von verschiedener  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ -Ionenkonzentration gegen eine Silberelektrode in einer Lösung von bekannter  $\text{Ag}^+$ -Ionenkonzentration zeigte.

Es wurden verdünnte  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösungen gegen die  $1/10$  normal Kalomelektrode gemessen. Als Silberelektroden dienten Platinspitzen, auf die der Silberüberzug aus einer cyankalischen Silberlösung mit geringer Stromdichte elektrolytisch niedergeschlagen war. Das Silberoxalat wurde kurz vor Zusammensetzung der Elektrode frisch gefällt, häufig dekantiert und sodann auf dem Filter mehrmals mit der betreffenden Kaliumoxalatlösung vorgewaschen. Die

Konstanz und Reproduzierbarkeit der elektromotorischen Kräfte war zufriedenstellend. Zum Vergleich diente eine  $\frac{1}{10}$  n. Silbernitratlösung. In dieser lieferten allerdings die wie oben angegeben hergestellten Silberelektroden keine einwandfreien Resultate, da offenbar geringe Einschlüsse von Cyankalium sehr störend wirkten.

Dagegen wurde mit einem reinen Silberstab ebenso wie mit Platinspitzen, die in einer ganz verdünnten Silbernitratlösung mit sehr schwachem Strom versilbert waren, gute Konstanz und Reproduzierbarkeit erzielt.

Der Dissoziationsgrad des  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$  wurde aus dem Verhältnis  $\frac{A}{A_0}$  berechnet. Der Berechnung wurden Leitfähigkeitsmessungen von NERNST<sup>1</sup> zugrunde gelegt.

Der Dissoziationsgrad von  $\frac{1}{10}$  n.  $\text{AgNO}_3$  bei 25° berechnet sich  $\alpha = 0.83$ .

Die elektromotorische Kraft  $\text{Ag} | 0.1 \text{ n. } \text{AgNO}_3 | 0.1 \text{ N.E.}^2$  betrug 0.398 Volt. Bei dieser, wie bei allen weiter mitzuteilenden Messungen mit Silberelektroden gegen die  $\frac{1}{10}$  n. Kalomelektrode ging der Strom im Element von der Quecksilber- zur Silberelektrode.

Folgende Tabelle enthält das Resultat der Messungen:

Tabelle 5.

Ag   $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - Elektrode in $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ von Molarität	EMK gegen die $\frac{1}{10}$ n. Elektrode in Volt	EMK gegen $\frac{1}{10}$ n. $\text{AgNO}_3$   Ag in Volt	Ag <sup>+</sup> -Ionen Konzentration	Daraus be- rechnet das Löslichkeits- produkt [Ag] <sup>2</sup> · [C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ']
1.000	0.1430	0.255	$3.2 \cdot 10^{-6}$	$1.02 \cdot 10^{-11}$
0.100	0.1702	0.228	$9.71 \cdot 10^{-6}$	$0.95 \cdot 10^{-11}$
0.010	0.2000	0.198	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$1.02 \cdot 10^{-11}$
0.001	0.2304	0.168	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$1.11 \cdot 10^{-11}$
Mittel				$1.03 \cdot 10^{-11}$

d. h. gelöst Mol Ag<sup>+</sup> im Liter gesättigter reinwässriger Lösung  $2.74 \cdot 10^{-4}$

#### b) Das Silberchromatgleichgewicht.

Diese Löslichkeit liegt der des bisher sehr unsicher bestimmten Silberchromats so nahe, daß man die beiden Größen mittels eines chemischen Gleichgewichts gut gegeneinander festlegen kann. KOHL-

<sup>1</sup> KOHLRAUSCH und HOLBORN, „Das Leitvermögen der Elektrolyte“.

<sup>2</sup> N.E. = Normal-Elektrode.



RAUSCH und ROSE<sup>1</sup> haben nämlich aus Leitfähigkeitsmessungen die Ionenlöslichkeit bei 18° =  $1.7 \cdot 10^{-4}$  g-Atome im Liter berechnet. ABEGG und COX<sup>2</sup> berechnen für 25° aus ziemlich unsicheren Potentialmessungen nach der NERNSTschen Formel ca.  $1.2 \cdot 10^{-4}$ .

Zunächst wurde festgestellt, daß sich das weiße Silberoxalat in einer Chromatlösung ( $K_2CrO_4$ ) durch Vergrößerung der Chromatkonzentration nach und nach ganz in das braune Silberchromat umwandeln läßt, während in verdünnten Lösungen von Chromat Silberoxalat beständig bleibt, wie leicht an der Farbe des Bodenkörpers erkannt werden kann. Es lassen sich also  $CrO_4''$ -Konzentrationen herstellen, in denen beide Bodenkörper nebeneinander beständig sind.

Wenn in einem solchen Gemisch von Oxalat- und Chromatlösung  $Ag_2C_2O_4$  und  $Ag_2CrO_4$  gleichzeitig als Bodenkörper vorhanden sind, so muß die Silberionenkonzentration in der Lösung den Löslichkeitsprodukten  $L_o$  von Ag-Oxalat und  $L_c$  von Ag-Chromat gleichzeitig entsprechen. Es ist also

$$[Ag']^2 = \frac{L_c}{[CrO_4'']} = \frac{L_o}{[C_2O_4'']}$$

oder das Verhältnis der  $CrO_4''$ - und  $C_2O_4''$ -Ionen

$$\frac{[CrO_4'']}{[C_2O_4'']} = \frac{L_c}{L_o}.$$

Die quantitativen Versuche wurden so angestellt, daß Kaliumoxalatlösungen von bekannter Konzentration mit so viel Silberchromat bei 25° geschüttelt wurden, daß nur ein Teil des Silberchromats in Silberoxalat umgewandelt wurde. Da wir annehmen dürfen, daß in verdünnten Lösungen zwischen dem Dissoziationsgrade des  $K_2CrO_4$  und des  $K_2C_2O_4$  keine wesentlichen Unterschiede bestehen, so kann man das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen von Oxalat und Chromat mit ausreichender Genauigkeit für das Ionenverhältnis einsetzen. Die Konzentration der durch Schütteln von  $K_2C_2O_4$ -Lösung mit  $Ag_2CrO_4$  in die Lösung getretenen  $CrO_4''$ -Ionen wurde durch die Jodmenge ermittelt, die aus Jodkalium unter Zusatz von Essigsäure in Freiheit gesetzt wurde. In essigsaurer Lösung wird das Jod quantitativ freigemacht, während noch keine Oxydation des Oxalats

<sup>1</sup> Zeitschr. phys. Chem. 12 (1893), 241.

<sup>2</sup> Zeitschr. phys. Chem. 46 (1903), 1.

durch das Chromat, wie beim Zusatz einer stärkeren Säure, zu befürchten ist. Die Oxalatkonzentration wurde als Differenz aus der Chromatkonzentration und der Anfangskonzentration des Oxalats berechnet.<sup>1</sup>

Die Resultate sind in der folgenden Tabelle 6 zusammengestellt:

Tabelle 6.

Oxalat- konzentration molar	Chromat- konzentration molar	Verhältnis $\frac{C_2O_4^{''}}{CrO_4^{''}}$	Es lösen sich g-Äquivalent Ag im Liter	
0.9064	0.2581	3.5	$1.74 \cdot 10^{-4}$ (bei 25°)	Aus dem Löslichkeits- produkt $2.64 \cdot 10^{-12}$
0.2340	0.0602	3.7	$1.7 \cdot 10^{-4}$ (bei 18°)	Nach KOHLRAUSCH u. ROSE, <i>Zeitschr. phys.</i> <i>Chem.</i> 12, 241
0.2246	0.0514	4.4	ca. $1.2 \cdot 10^{-4}$ (bei 25°)	ABEGG u. COX, ebenda, 46, 1903
0.2038	0.0462	4.4		
0.1076	0.0315	3.4		

Mittel 3.9

Löslichkeitsprodukt von }  $2.64 \cdot 10^{-12}$   
Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> daher }

Die Tabelle 7 ist der oben erwähnten Arbeit von ABEGG und COX „Über die Löslichkeitsverhältnisse einiger schwerlöslicher Silber-salze“ entnommen. Wir haben darin die von uns berechneten Werte für Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> und Ag<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> eingereiht.

Von den in Tabelle 8 zusammengestellten Löslichkeiten schwer-löslicher Oxalate haben wir die beiden ersten analytisch bestimmt.

<sup>1</sup> Eine direkte Bestimmung des Oxalats wurde ohne Erfolg auf folgendem Wege versucht: Die Lösung wurde mit einem Überschuss von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> so lange warm stehen gelassen, bis keine Spur von CO<sub>2</sub>-Entwicklung mehr stattfand, dann der Oxalatrest durch KMnO<sub>4</sub> titriert und das Gesamtoxalat aus dem Chromat- und Permanganattiter berechnet.

Es zeigte sich aber, daß man einer reinen Chromilösung KMnO<sub>4</sub>-Lösung zusetzen kann, ohne immer den Farbumschlag bei dem ersten Tropfen wahrzunehmen.

Tabelle 7.

Löslichkeit des Silberoxalats im Vergleich mit anderen schwerlöslichen Silber-  
salzen (vgl. ABEGG u. COX, *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 11).

Silbersalz	Tempe- ratur	Löslichkeit g-Atome Ag im Liter	Beobachter	
Borat . . . . .	25°	ca. 6 · 10 <sup>-2</sup>	ABEGG u. COX	t
Acetat . . . . .	18.6	5.9 · 10 <sup>-2</sup>	ARRHENIUS	
Sulfat . . . . .	25	2.57 · 10 <sup>-2</sup>	DRUCKER	
Bromat . . . . .	24.5	8.1 · 10 <sup>-3</sup>	ARRHENIUS	
Oxalat . . . . .	25	2.74 · 10 <sup>-4</sup>	SCHÄFER	
Jodat . . . . .	25	1.8 · 10 <sup>-4</sup>	NOYES u. KOHR	i
Chromat . . . . .	25	1.74 · 10 <sup>-4</sup>	SCHÄFER	
Chromat . . . . .	25	ca. 1.2 · 10 <sup>-4</sup>	ABEGG u. COX	
Chromat . . . . .	18	1.7 · 10 <sup>-4</sup>	KOHLRAUSCH <sup>1</sup>	
Carbonat . . . . .	25	ca. 1.2 · 10 <sup>-4</sup>	ABEGG u. COX	
Chlorid . . . . .	25	1.0 · 10 <sup>-5</sup>	KOHLRAUSCH <sup>1</sup>	
Chlorid . . . . .	25	1.64 · 10 <sup>-5</sup>	HOLLEMAN	
Chlorid . . . . .	25	1.25 · 10 <sup>-5</sup>	GOODWIN	
Chlorid . . . . .	25	1.41 · 10 <sup>-5</sup>	THIEL	
Rhodanid . . . . .	25	1.25 · 10 <sup>-6</sup>	ABEGG u. COX	
Bromid . . . . .	25	ca. 7 · 10 <sup>-7</sup>	verschiedene Beobachter	
Jodid . . . . .	25	1.05 · 10 <sup>-8</sup>	THIEL	
Jodid . . . . .	25	0.97 · 10 <sup>-8</sup>	GOODWIN	
Jodid . . . . .	21	1.5 · 10 <sup>-8</sup>	KOHLRAUSCH <sup>1</sup>	

Tabelle 8.

Vergleichende Tabelle von Löslichkeiten schwerlöslicher Oxalate.

Oxalat	Tempe- ratur	Löslichkeit Mol C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> im Liter	Beobachter	
Ferro . . . . .	25°	5.38 · 10 <sup>-4</sup>	SCHÄFER	t <sup>3</sup>
Cupri . . . . .	25	1.56 · 10 <sup>-4</sup>	"	t
Silber . . . . .	25	1.37 · 10 <sup>-4</sup>	"	i EMK
Cadmium . . . . .	18	1.6 · 10 <sup>-4</sup>	KOHLRAUSCH <sup>1</sup>	ix
Zink . . . . .	18	4 · 10 <sup>-5</sup>	"	ix
Zink . . . . .	25	7 · 10 <sup>-5</sup>	BODLÄNDER u. KUNSCHERT	i EMK
Blei . . . . .	18	5 · 10 <sup>-6</sup>	KOHLRAUSCH	ix
Thallo . . . . .	25	3.77 · 10 <sup>-2</sup>	SPENCER <sup>2</sup>	t
Calcium . . . . .	18	0.4 · 10 <sup>-4</sup>	KOHLRAUSCH <sup>1</sup>	ix
Strontium . . . . .	18	2.6 · 10 <sup>-4</sup>	"	ix
Baryum . . . . .	18	3.8 · 10 <sup>-4</sup>	"	ix
Magnesium . . . . .	18	27 · 10 <sup>-4</sup>	"	ix

c) Die Dissoziation der Oxalsäure und ihrer löslichen Salze.

Weiter wurde die mit Silberoxalat depolarisierte Silberelek-  
trode dazu benutzt, um durch Vergleichung der Potentiale, die sie

<sup>1</sup> *Ostie. Zeitschr.* **50** (1905), 356.

<sup>2</sup> Neue noch unveröffentlichte Bestimmung.

<sup>3</sup> Wegen der Bedeutung der Buchstaben vgl. ABEGG u. COX, l. c.



in Lösungen von bekannter und in solchen unbekannter  $C_2O_4''$ -Ionenkonzentration zeigt, die  $C_2O_4''$ -Konzentration in letzteren nach der NERNSTschen Formel zu berechnen, und auf diesem Wege zu Aufschlüssen über die Dissoziationsvorgänge in der Oxalsäure und den sauren Salzen der Oxalsäure zu gelangen. In der Oxalsäure sind zwei Dissoziationsvorgänge vorhanden: 1.  $H_2C_2O_4 = H^+ + HC_2O_4'$  und 2.  $HC_2O_4' = H^+ + C_2O_4''$ .

Es bestehen also nach dem Massenwirkungsgesetz die Konstanten

$$k_1 = \frac{[H^+][HC_2O_4']}{[H_2C_2O_4]}$$

und

$$k_2 = \frac{[H^+][C_2O_4'']}{[HC_2O_4']}$$

und die daraus abgeleiteten Konstanten, die das Produkt resp. Verhältnis der beiden ersten darstellten:

$$k_3 = k_1 \cdot k_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [C_2O_4'']}{[H_2C_2O_4]}$$

und

$$k_4 = \frac{k_2}{k_1} = \frac{[C_2O_4'']}{[HC_2O_4']^2} \cdot [H_2C_2O_4]$$

Den Wert für die Konstante  $k_1$  hat OSTWALD<sup>1</sup> aus Leitfähigkeitsmessungen =  $1 \cdot 10^{-1}$  geschätzt.

Zunächst wurde versucht, den Wert für  $k_2$  durch Feststellung der  $C_2O_4''$ -Konzentration in verdünnten Lösungen saurer Oxalate zu ermitteln, da die oben mitgeteilten Messungen mit neutralem  $K_2C_2O_4$  an der Oxalatelektrode durch die Konstanz des  $Ag_2C_2O_4$ -Löslichkeitsprodukts zeigen, daß diese Elektrode in der Tat ein brauchbares Maß zur Feststellung der  $C_2O_4''$ -Konzentration darstellt. NOYES<sup>2</sup> hat das gleiche Ziel zu erreichen versucht auf Grund von Beobachtungen TREVORS, der die Wasserstoffionenkonzentration in sauren Salzen berechnet hat aus Messungen der Geschwindigkeit der durch sie bei 100° bewirkten Zuckerinversion. In der betreffenden Arbeit weist NOYES darauf hin, daß in der Lösung eines sauren Salzes MHA sieben verschiedene Arten von Molekeln existieren, nämlich: MHA,  $M^+$ ,  $HA^+$ ,  $H^+$ ,  $A''$ ,  $H_2A$  und  $M_2A$ , daß jedoch in einigermaßen verdünnten Lösungen, wie sie auch bei unseren Messungen vorlagen, die Mengen des undissoziierten Salzes MHA und die des Salzes  $M_2A$  so klein werden, daß sie vernachlässigt werden können.

<sup>1</sup> OSTWALD, *Zeitschr. phys. Chem.* 3 (1899), 281.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* 11, 495.

Zur Berechnung der nächstfolgenden Tabelle 9 wurden noch folgende weitere Annahmen gemacht, die, wie andere Überlegungen (s. u.) und die resultierende Konstante zeigen, mit ausreichender Annäherung zutreffen:

1. daß in den verdünntesten Lösungen der gemessenen sauren Salze die  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Konzentration so klein oder die erste Dissoziation auch in der überschüssigen Säure des Tetroxalats so weit fortgeschritten ist, daß wir das  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ohne merklichen Fehler daneben vernachlässigen und die  $\text{H}^+$ -Konzentration der  $\text{C}_2\text{O}_4^{''}$ -Konzentration gleichsetzen dürfen.

2. daß bei der großen Verdünnung der  $\text{H}^+$ -Ionen die Flüssigkeitskette, die zwischen der Lösung des sauren Salzes und der  $\frac{1}{10}$  KCl-Elektrode infolge der verschiedenen Wanderungsgeschwindigkeit der  $\text{H}^+$ - und der  $\text{K}^+$ -Ionen sowie der Anionen entstehen muß, einen so kleinen Betrag hat, daß wir sie vernachlässigen können, zumal sie durch das gleichzeitig anwesende Salz stark geschwächt wird.<sup>1</sup>

Die folgende Tabelle enthält die Beobachtungen und die daraus berechneten Zahlenwerte:

Tabelle 9.

Molekulare Gesamt- konzentration	EMK der $\text{Ag} \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - Elektrode gegen die $\frac{1}{10}$ n. Elektrode	EMK gegen 1.0 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{C}_2\text{O}_4^{''}$ -Ionen- konzentration	$\text{HC}_2\text{O}_4'$ -Ionen- konzentration	$\frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{''}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4']} = k_2$
$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 1.0	0.1430 Volt	0.0000 Volt	1.00	—	—
$\text{KHC}_2\text{O}_4$ 0.020	0.2230	0.0800	$1.94 \cdot 10^{-3}$	$1.81 \cdot 10^{-2}$	$2.08 \cdot 10^{-4}$
$\text{KHC}_2\text{O}_4$ 0.002	0.2400	0.0970	$5.15 \cdot 10^{-4}$	$1.49 \cdot 10^{-3}$	$1.79 \cdot 10^{-4}$
$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 0.0075	0.2500	0.1070	$2.36 \cdot 10^{-4}$	$1.48 \cdot 10^{-2}$	$1.24 \cdot 10^{-4}$
$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 0.00075	0.2545	0.1115	$1.66 \cdot 10^{-4}$	$1.33 \cdot 10^{-3}$	$1.04 \cdot 10^{-4}$

Mittel  $k_2 = 1.5 \cdot 10^{-4}$

Für etwas höhere Konzentrationen ist die Vernachlässigung der  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Konzentration nicht mehr zulässig, und wir müssen folgende Überlegungen anstellen:

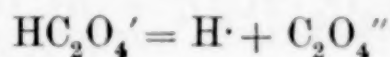
Nach den oben angegebenen Massenwirkungsformeln bestehen die Gleichungen:

<sup>1</sup> Vgl. SACKUR, OSTW. Zeitschr. 38, 129.

$$(1) \quad k_2 \cdot \text{HC}_2\text{O}_4' = \text{H} \cdot \text{C}_2\text{O}_4''$$

$$(2) \quad k_1 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{H} \cdot \text{HC}_2\text{O}_4'.$$

Ferner da die  $\text{C}_2\text{O}_4''$ -Ionen sowohl nach der Reaktion  $2\text{HC}_2\text{O}_4' = \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{O}_4''$ , als durch die direkte Dissoziation



entstehen, gilt: (nicht beim Tetraoxalat)

$$(3) \quad \text{C}_2\text{O}_4'' = \text{H} \cdot + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

und

$$(4) \quad m = \text{HC}_2\text{O}_4' + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{C}_2\text{O}_4'',$$

wo  $m$  die Konzentration des Salzes bedeutet.

Wir haben also vier Gleichungen mit den vier Unbekannten:

$$k_2, \text{HC}_2\text{O}_4', \text{H} \cdot \text{ und } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4.$$

Wir formen diese Gleichungen etwas anders um als NOYES, da er  $\text{H} \cdot$  als bekannt,  $\text{C}_2\text{O}_4''$  als unbekannt annimmt, und schreiben:

$$(5) \quad k_1 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{HC}_2\text{O}_4' \cdot (\text{C}_2\text{O}_4'' - \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4),$$

was aus der Kombination von (2) und (3) folgt. Wenn wir nun den Wert für  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  aus (3) in (5) einsetzen und vereinfachen, so erhalten wir:

$$(6) \quad [\text{HC}_2\text{O}_4']^2 (k_1 + 2\text{C}_2\text{O}_4'' - m) \text{HC}_2\text{O}_4' = k_1 (m - \text{C}_2\text{O}_4''),$$

$k_1$  müssen wir für diese Rechnung als bekannt voraussetzen und uns überzeugen, ob wir durch Einsetzen des von OSTWALD geschätzten Wertes zu einem Wert von  $k_2$  kommen, der konstant und mit dem aus der vorigen Tabelle übereinstimmend ist.

Etwas anders gestaltet sich die Berechnung für das Tetraoxalat. In seinen Lösungen entstehen  $\text{H} \cdot$ -Ionen nicht nur aus der Dissoziation  $\text{HC}_2\text{O}_4' = \text{H} \cdot + \text{C}_2\text{O}_4''$ , sondern auch aus der Dissoziation  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \text{H} \cdot + \text{HC}_2\text{O}_4'$  und zwar aus letzterer in einer Menge, die sich durch die Konzentration der anderen Bestandteile in der Form ausdrücken läßt:

$\text{HC}_2\text{O}_4' + \text{C}_2\text{O}_4'' - m$ , wo  $m$  die molekulare Konzentration  $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  bedeutet.<sup>1</sup> Wir müssen dann statt Gleichung (3) schreiben:

<sup>1</sup> Es können sich auch andere Molekelarten, so z. B. Tetraoxalationen bilden. Diese sind vernachlässigt, was, wie das Resultat der Überlegungen zeigt, berechtigt ist; s. Schluss dieses Teils.



$$(7) \quad C_2O_4'' = H \cdot - (HC_2O_4' + C_2O_4'' - m) + H_2C_2O_4,$$

woraus folgt:

$$(8) \quad H \cdot = HC_2O_4' + 2C_2O_4'' - m - H_2C_2O_4,$$

Dann wird aus (2)

$$(9) \quad \begin{cases} k_1 \cdot H_2C_2O_4 = HC_2O_4' \cdot 2C_2O_4'' + (HC_2O_4')^2 - m HC_2O_4' \\ \quad \quad \quad - H_2C_2O_4 \cdot HC_2O_4'. \end{cases}$$

Statt (4) müssen wir offenbar schreiben:

$$(10) \quad 2m = HC_2O_4' + H_2C_2O_4 + C_2O_4''.$$

Aus (9) und (10) folgt, wenn wir umformen und vereinfachen:

$$(11) \quad (HC_2O_4')^2 + \frac{HC_2O_4'}{2} [k_1 + 3(C_2O_4'' - m)] = \frac{k_1}{2} (2m - C_2O_4'').$$

Auf diesem Wege ist nun die folgende Tabelle 10 berechnet:

Tabelle 10.

Molekulare Gesamt- konzentration	$C_2O_4''$ -Kon- zentration	$HC_2O_4'$ - Konzen- tration	$H_2C_2O_4$ - Konzen- tration	H-Konzen- tration	$\frac{[H \cdot][C_2O_4'']}{[HC_2O_4']}$
KHC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.20	0.01	$1.84 \cdot 10^{-1}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$
KHC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0.02	$1.94 \cdot 10^{-3}$	$1.78 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$	$1.65 \cdot 10^{-3}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$
KH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0.075	$9.62 \cdot 10^{-4}$	$1.22 \cdot 10^{-1}$	$1.69 \cdot 10^{-2}$	$3.21 \cdot 10^{-2}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$
KH <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 0.0075	$2.36 \cdot 10^{-4}$	$1.39 \cdot 10^{-2}$	$8.49 \cdot 10^{-4}$	$5.14 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-4}$

Mittel  $k_2 = 1.8 \cdot 10^{-4}$

Der etwas zu groÙe Wert für KH<sub>3</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.075 molar ist wahr-  
scheinlich dadurch zu erklären, daß hier die Flüssigkeitskette schon  
einen merklichen Betrag hat. Die Konstanz und Übereinstimmung  
mit der vorigen Tabelle ist gut, zumal wenn man in Betracht zieht,  
daß der Fehler, der den Berechnungen zugrunde liegenden Potential-  
messungen im besten Falle  $\pm 0.0005$  Volt beträgt.

Um  $k_2$  auch bei der Oxalsäure selbst zu bestätigen, lag es  
nahe, aus den Potentialen verschieden konzentrierter Lösungen  
unter möglichster Berücksichtigung der Flüssigkeitskette die  $C_2O_4''$ -  
Konzentration zu berechnen, und sich zu überzeugen, ob man  
durch Einsetzen der mittleren Konstante aus den oben mitgeteilten  
Messungen zu dem OSTWALDSchen Werte für  $k_1$  gelangt. Denn es  
gelten in der Oxalsäurelösung ebenfalls die Beziehungen:

$$(I) \quad k_1 = \frac{[H\cdot][HC_2O_4']}{m - (C_2O_4'' + HC_2O_4')},$$

$$(II) \quad k_2 = \frac{[H\cdot][C_2O_4'']}{[HC_2O_4']},$$

$$(III) \quad [H\cdot] = [HC_2O_4'] + 2[C_2O_4''],$$

worin  $m$  wieder die molekulare Konzentration der Säure bedeutet und  $[H\cdot]$ ,  $[HC_2O_4']$  und  $k_1$  die 3 Unbekannten sind.

Aus (II) und (III) folgt aber

$$[HC_2O_4'] = \frac{2[C_2O_4'']^2}{k_2 - [C_2O_4'']}$$

und man sieht sofort, daß im Nenner die Differenz zweier Zahlen gleicher niedriger Größenordnung stehen, so daß sehr geringe Beobachtungsfehler auf die Berechnung einen so großen Einfluß haben, daß sie wertlos wird.

Wir haben daher den umgekehrten Weg eingeschlagen und die Bestätigung von  $k_2$  unter Zugrundelegung von  $k_1 = 1 \cdot 10^{-1}$  versucht. Für die Säure 0.1667 molar, welche ungefähr der mittleren Konzentration der gemessenen Oxalsäuren entspricht, berechnet sich aus  $k_1$  die  $H\cdot$ -Ionenkonzentration = 0.09805. Da wir gegen die  $\frac{1}{10}$  n. Kalomelektrode gemessen haben, so haben wir hier annähernd den Fall verwirklicht, daß in der Kette zwei binäre Elektrolyte (wir dürfen als hauptsächliche Dissoziation  $H_2C_2O_4 = H\cdot + HC_2O_4'$  setzen) von verschieden schnell wandernden Ionen gleicher Konzentration sich berühren. Für die Flüssigkeitskette, die an der Berührungsstelle zweier solcher Elektrolyte besteht, haben wir nach NERNST die Formel:

$$\pi = \frac{RT}{F} \ln \frac{l_K' + l_A''}{l_K'' + l_A'},$$

wo  $l_K'$  und  $l_A'$  die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen des einen,  $l_K''$  und  $l_A''$  die der Ionen des anderen Elektrolyten bedeuten. Die Wanderungsgeschwindigkeit des  $HC_2O_4'$ -Ions kennen wir zwar nicht, doch dürfen wir annehmen, daß die Unterschiede bei den Anionen nicht wesentlich gegen die bei den Kationen in Betracht kommen und wir setzen daher die Flüssigkeitskette gleich der zwischen KCl und HCl von entsprechender  $H\cdot$ -Ionenkonzentration.<sup>1</sup> Aus KOHLRAUSCH und HOLBORN entnehmen wir die Werte

<sup>1</sup> Zwischen der Vergleichslösung  $K_2C_2O_4$  und KCl brauchen wir keine Flüssigkeitskette zu berücksichtigen weil  $Cl'$  und  $\frac{1}{2}C_2O_4''$  fast ganz gleich schnell wandern.

$$l_K = 55.8, \quad l_H = 296, \quad l_{Cl} = 56.5,$$

woraus sich die Kette berechnet = ca. 0.029 Volt. Sie wirkt, da die H<sup>+</sup>-Ionen schneller als die K<sup>+</sup>-Ionen wandern, in dem Sinne, daß die Silberelektrode negativer erscheint als der C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>''</sup>-Ionenkonzentration entspricht.

Tabelle 11.

	Molare Konzentration v. H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	EMK gemessen gegen die <sup>1</sup> / <sub>10</sub> n. Elektrode	EMK gegen 1.0 K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> unter Berücksichtigung der mittl. Flüssigkeitskette	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>''</sup> - Ionenkonzentration	HC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> <sup>'</sup> - Ionenkonzentration	$\frac{[H^+][C_2O_4^{''}]}{[HC_2O_4^{'}]} = k_2$
a	0.75	0.2230 Volt	0.109 Volt	$2.02 \cdot 10^{-4}$	$2.28 \cdot 10^{-1}$	$2.02 \cdot 10^{-4}$
b	0.333	0.2340	0.120	$8.55 \cdot 10^{-5}$	$1.38 \cdot 10^{-1}$	$0.86 \cdot 10^{-4}$
c	0.1667	0.2410	0.127	$4.95 \cdot 10^{-5}$	$8.84 \cdot 10^{-2}$	$0.50 \cdot 10^{-4}$
d	0.075	0.2440	0.130	$3.92 \cdot 10^{-5}$	$4.99 \cdot 10^{-2}$	$0.39 \cdot 10^{-4}$
e	0.0075	0.2550	0.112 (Flüssigkeitskette vernachlässigt)	$1.60 \cdot 10^{-4}$	$6.78 \cdot 10^{-3}$	$1.68 \cdot 10^{-4}$

Mittel aus a—d:  $0.9 \cdot 10^{-4}$

Mittel aus a—d u. e:  $1.3 \cdot 10^{-4}$

Die vorstehende Tabelle enthält die Resultate der auf diese Überlegungen begründeten Berechnungen.

Zu ihrer Beurteilung müssen wir uns gegenwärtig halten, daß eine bessere Konstanz des Zahlenwertes nicht zu erwarten ist. Denn erstens ist die Flüssigkeitskette für die höheren Säurekonzentrationen zu groß und die niederen zu klein angenommen, zweitens ist die Größenordnung der C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>''</sup>-Konzentration verschwindend klein gegen die der H<sup>+</sup>- und HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>'</sup>-Konzentration. Die beiden letzteren sind ziemlich gleicher Größenordnung, also ist die Größenordnung der Konstanten durch die der C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>''</sup>-Konzentration bestimmt. Diese würde bei Nichtberücksichtigung der Flüssigkeitskette um eine volle Zehnerpotenz größer berechnet werden.

Es erscheint daher bemerkenswert, daß die aus der OSTWALDSchen Konstanten  $k_1$  berechnete H<sup>+</sup>-Konzentration gerade eine mittlere Flüssigkeitskette ergibt, die den Mittelwert der Konstanten in die in Tabelle 9 und 10 berechnete Größenordnung bringt.



Es ergibt sich also für die Oxalsäure

$$k_1 = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-1}, \quad k_2 = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-4},$$

$$k_3 = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-5}, \quad k_4 = \text{ca. } 10^{-3}.$$

NOYES berechnet für  $k_2$  nur  $1.6 \cdot 10^{-5}$ , doch liegt diesem Wert nur die TREVORSche H-Ionen-Messung für eine Verdünnung ( $1/64$  n.) zugrunde. Außerdem gilt die Berechnung für die Temperatur von  $100^\circ$ .

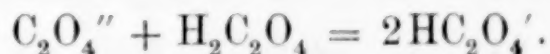
Zum Vergleich diene die folgende Tabelle 12, die ich der Arbeit von NOYES (l. c.) entnehme.  $k_1$  ist von OSTWALD (l. c.) aus Leitfähigkeitsmessungen,  $k_2$  von NOYES aus den TREVORSchen Inversionsversuchen berechnet.

Tabelle 12.

Säure	$k_1 \cdot 10^6$	$k_2 \cdot 10^6$
Adipinsäure	37	3.2
Glutarsäure	48	2.5
Bernsteinsäure	67	2.3
Malonsäure	1580	0.75

Aus allem ergibt sich ungefähr folgendes Bild für die Ionisation der Oxalsäure und der sauren Oxalate:

Fügt man zu einem neutralen Oxalat freie Oxalsäure, so wird diese fast quantitativ unter Bildung von Bioxalat-Ionen addiert nach der Gleichung:



Fügt man mehr Säure hinzu, als den Oxalationen hiernach äquivalent ist, so entstehen in verdünnten Lösungen aus dem Überschufs fast vollständig H- und weiter Bioxalat-Ionen. Dies entspricht der erheblichen Stärke ( $k_1$ ) der Oxalsäure.

Eine Bildung von komplexen, z. B. Tetroxalat-Ionen kann in der Lösung nach den vorstehenden Messungen nicht in erheblichem Mafse angenommen werden.

#### IV. Teil.

##### Die Eisenoxalatkomplexe.

###### a) Das Ferrooxalat.

Zur Ermittlung der Formel und der Beständigkeit des Ferrooxal-Komplexes wurde die Löslichkeitserhöhung des Ferrooxalats durch Kaliumoxalatlösungen variabler Konzentrationen untersucht.

Für die Bildung des Komplexes aus den Bestandteilen,  $n$  Molen des Einzelions und  $m$  Molen des Neutralteils, muß die Massenwirkungsgleichung gelten:

$$(A) \quad \frac{[(\text{FeC}_2\text{O}_4)_m (\text{C}_2\text{O}_4)''^n]}{[\text{FeC}_2\text{O}_4]^m [\text{C}_2\text{O}_4'']^n} = k_{\text{Feo}}$$

Nennen wir  $a$  die Anfangskonzentration des Alkalioxalats, die wir mit Ferrooxalat bis zur Sättigung schütteln,  $b$  die Konzentration des freien Neutralteils  $\text{FeC}_2\text{O}_4$ , während  $c$  die Konzentration des im Komplex gebundenen Ferrooxalats oder die Komplexkonzentration bezeichnen soll, so erhalten wir durch Einsetzen dieser Größen in die Gleichung (A) folgende Beziehung:

$$(B) \quad k_{\text{Feo}} = \frac{\frac{c}{m}}{b^m \left(a - \frac{n}{m} c\right)^n}$$

$a$  ist für den Einzelfall gegeben,  $b$  ist ein für alle Male gleich; da es der Löslichkeit des undissoziierten Ferrooxalats in Wasser (also seiner Sättigungskonzentration vermindert um die Konzentration seiner Ionen) gleichzusetzen, solange Ferrooxalat als Bodenkörper vorhanden ist.  $c$  ist dargestellt durch die Zunahme der Ferrooxatlöslichkeit in der Alkalioxatlösung von der Konzentration  $a$  gegen seine Löslichkeit in reinem Wasser.

Da  $b$  konstant ist, können wir auch statt (B) schreiben:

$$(C) \quad k = k_{\text{Feo}} b^m = \frac{\frac{c}{m}}{\left(a - \frac{n}{m} c\right)^n}$$

Die Werte für  $m$  und  $n$ , welche eine Konstanz des Ausdrucks bewirken, liefern die Komplexformel. Dabei ist die jedenfalls nahe zutreffende Annahme gemacht, daß das Alkalioxalat und das Alkali-ferrooxalat in der gemeinsamen Lösung gleichen Ionisationsgrad haben.

Eine Schwierigkeit bei Ausführung der Versuche war die große Neigung der Kaliumferrooxatlösung, sich an der Luft zu oxydieren. Es wurde daher auf verschiedene Weise versucht, diese Fehlerquelle auszuschließen. So wurde Ferrooxalat in einer Kohlensäureatmosphäre durch MOHRsches Salz gefällt, ebenso unter Kohlensäureschutz filtriert und mit der  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ -Lösung bekannten Titors vorgewaschen, mit der es nachher unter möglichstem Ausschluss einer Luftblase lange (das Gleichgewicht schien sich schwer einzustellen) bei  $25^\circ$  geschüttelt wurde. Es wurde auch bei einer Reihe von

Versuchen der Niederschlag in der Schüttelflasche selbst erzeugt. Die Ferri-freie Ferrosulfatlösung, die als Fällungsreagens diente, wurde durch Auflösen reinen Eisendrahtes in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einer durch ein Wasserventil verschlossenen Gasentwicklungsflasche hergestellt, aus der sie durch Kohlensäure in die Schüttelflasche übergetrieben wurde. In der geschüttelten Lösung wurde Ferrooxalat durch den Permanganattiter und das dabei entstandene  $\text{Fe}^{+++}$  jodometrisch bestimmt. In einigen Versuchen wurde auch fein gepulvertes MOHRsches Salz, in anderen KAHLBAUMsches Ferrooxalat mit  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  geschüttelt, und die Lösung wie oben analysiert.

Es ergab sich, daß keiner Behandlungsweise unbedingt der Vorzug zu geben sei. Jedesmal mußten einige Versuche als durch Oxydation entstellt angesehen und von der Zusammenstellung ausgeschlossen werden.

Die übrigen finden sich in Tabelle 13 vereinigt, welche zeigt, daß für  $m = 1$  und  $n = 1$ , d. h. für die Formel des komplexen Anions  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{--}$ , sich leidliche Konstanz ergibt.

Da Kaliumferrooxalat mit Wasser Ferrooxalat abscheidet, befindet sich dieses Doppelsalz, wie das analoge Cu-Salz, ebenfalls im Stadium des Umwandlungsintervalles.

Die in der untersten Kolumne der Tabelle 13 mitgeteilten Werte entsprechen einer Lösung, die außer Ferrooxalat auch das Doppelsalz als Bodenkörper enthielt und stellen daher den Schnittpunkt der Sättigungskurve (s. o.) des Ferrooxalats und des Kaliumferrooxalats dar.

(S. Tabelle 13, S. 320.)

Nimmt man  $m = 1$  und das freie undissoziierte Ferrooxalat in diesen Lösungen gleich seiner Gesamt-Konzentration im reinen Wasser (0.000538), also um die Konzentration seiner Ionen im Wasser (die hier wegen des  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ -Überschusses fehlen) zu groß an, so berechnet sich

$$k_{\text{Feo}} = \frac{k}{b^m} = 0.7 \cdot 10^3$$

als (Mindest-)Wert für die Bildungskonstante des Ferrooxalatkomplexes aus Neutralteil und Einzelion.

#### b) Das Ferrioxalat.

Das Ferrioxalat wurde nach Angaben von EDER und VALENTA<sup>1</sup> dargestellt. Frisch gefälltes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  wurde in Oxalsäure gelöst.

<sup>1</sup> Monatshefte f. Chemie 1, 763.



Tabelle 13.

$a = \text{molekulare Anfangskonzentration des freien } K_2C_2O_4$	$b = \text{molekulare Konzentration des freien Neutralteils } FeC_2O_4$	$c = \text{molekulare Konzentration des Komplexes } (FeC_2O_4)_m (C_2O_4)_n$	$k = k_{Feo} b^m = \frac{c}{m} \left(a - \frac{n}{m} c\right)^n$ für $m = 1, n = 1$
0.4921	0.000538	0.0884	0.22
0.4965	"	0.1269	0.34
0.5222	"	0.1305	0.33
0.5629	"	0.1702	0.43
0.5824	"	0.1529	0.35
0.5869	"	0.1629	0.38
0.6457	"	0.1529	0.31
0.6781	"	0.2244	0.49
0.7282	"	0.2040	0.39
0.7660	"	0.2449	0.47
0.7870	"	0.1734	0.28
0.7897	"	0.2347	0.42
0.8000	"	0.2192	0.38
0.8085	"	0.2449	0.43
1.0043	"	0.1996	0.25
1.4768	"	0.3756	0.34
Mittel:			0.37

Das Eisenhydroxyd wurde nicht filtriert, weil es sich zeigte, daß es dann die Oxalsäure nicht mehr vollständig zu neutralisieren vermochte. Wenn man es dagegen vor der Berührung mit Luft schützte und nur durch Dekantieren sorgfältig reinigte, so löste es sich quantitativ in Oxalsäure so lange, bis die Analyse der Lösung das stöchiometrische Verhältnis von  $Fe_2(C_2O_4)_3$  in guter Übereinstimmung ergab.

Mit dieser Lösung wurden qualitative Überführungsversuche in einem U-Rohr angestellt, bei denen folgendes beobachtet wurde:

1. Die gelbgrüne Ferrioxalatlösung wurde mit Alkalioxalat überschichtet. Bei der Elektrolyse verschob sich die ganze gefärbte Schicht nach der Anode. Offenbar bildete das nach der Kathode wandernde Eisenion mit dem Alkalioxalat das komplexe Ferrioxalation, das nach der Anode wanderte.

2. Die Ferrioxalatlösung wurde mit Kaliumnitratlösung überschichtet. Im Anodenraume zeigte sich deutlich das Auftreten der

dem komplexen Ferrioxalation eigenen grünen Farbe; nach der Kathode wanderten Ferri-Ionen, wie die braune Färbung schliessen liefs. Hiernach ist bereits die weiter unten bestätigte Annahme aufzustellen, dafs die Lösung das Ferrisalz der Ferrioxalsäure enthält.

3. Auch eine Lösung, die einen Überschufs von Oxalsäure enthielt, zeigte das Fortschreiten der grünen Farbe des komplexen Ions nach der Anode.

Die Entstehung des komplexen Ions geht weiter daraus hervor, dafs die Leitfähigkeit der Oxalsäure durch Zusatz von Ferrioxalat, die des Ferrioxalats durch Zusatz von Oxalsäure erhöht wird, indem die komplexe Ferrioxalsäure entsteht, die stärker als Oxalsäure dissoziiert ist, daher besser leitet als diese, und dem Ferri-Ferrioxalat wegen der beweglichen H-Ionen an Leitfähigkeit überlegen ist.

Qualitativ ist dieser Umstand aus den Tabellen 14 und 15 zu ersehen. Die erstere enthält Messungen an Lösungen von gleicher Oxalsäurekonzentration und verschiedenem Ferrioxalatzusatz, die zweite an Lösungen von gleicher Ferrioxalatkonzentration und verschiedenem Oxalsäurezusatz. In beiden stehen in der dritten Kolumne die gemessenen Widerstände in Ohm, aus denen Leitfähigkeiten nicht berechnet werden, weil die Kapazität der verwendeten Tauchelektrode versehentlich nicht festgestellt wurde.

Tabelle 14.

Ferrioxalat molar	Oxalsäure molar	Widerstand in Ohm
0.0000	0.2716	5.3
0.0058	"	5.2
0.0118	"	4.8
0.0235	"	4.7
0.0470	"	4.2
0.0588	"	3.9
0.0941	"	3.3
0.1176	"	2.9
0.1881	"	2.7
0.2352	"	2.5

Tabelle 15.

Ferrioxalat molar	Oxalsäure molar	Widerstand in Ohm
0.1432	0.0057	62.0
"	0.0329	13.0
"	0.0600	7.7
"	0.0872	5.8
"	0.1144	4.6
"	0.1415	4.3
"	0.1489	4.15
"	0.1726	3.9
"	0.2203	3.4

Diese Versuche und andere Messungsreihen, die in der Nähe des Leitfähigkeitsmaximums angestellt wurden, ergaben kein scharfes Maximum, doch zeigte sich, dafs die Lösung, welche der stöchiometrischen Zusammensetzung der Ferrioxalsäure  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  ent-

sprach, im Gebiete der größten Leitfähigkeit lag. Es sollen daher hier noch einige genauere Messungen mitgeteilt werden, die an Gemischen einer Oxalsäurelösung und einer Ferrioxalatlösung solcher Konzentration angestellt wurden, daß sie, in gleichen Teilen gemischt, dieser Zusammensetzung entsprachen. Außerdem enthält Tabelle 16 Messungen an den zum doppelten Volum mit Wasser verdünnten Komponenten, die dann für sich allein die gleiche Konzentration besaßen wie im Gemisch. Die Resultate zeigen

1. daß Ferrioxalat anscheinend ziemlich stark dissoziiert ist, da die Verdünnung auf die Hälfte auch das Leitvermögen annähernd auf  $\frac{1}{2}$  bringt (3.3 : 6.4 bei 25°), was auch für die Oxalsäure zutrifft.

2. Die Leitfähigkeit (25°)  $7.4 \cdot 10^{-3}$  des Gemisches übertrifft die Summe  $6.5 \cdot 10^{-3}$  der Komponenten sehr deutlich.

Tabelle 16.

		Spez. Leitfähigkeit bei		
		15.5°	18.5°	25°
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	0.0933 molar	$4.587 \cdot 10^{-3}$	$5.171 \cdot 10^{-3}$	$6.398 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.28 „	$5.063 \cdot 10^{-3}$	$5.362 \cdot 10^{-3}$	$5.927 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	0.0933 „	$6.666 \cdot 10^{-3}$	$6.828 \cdot 10^{-3}$	$7.430 \cdot 10^{-3}$
$\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	0.0467 „	$2.548 \cdot 10^{-3}$	$2.780 \cdot 10^{-3}$	$3.298 \cdot 10^{-3}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.14 „	$2.882 \cdot 10^{-3}$	$3.007 \cdot 10^{-3}$	$3.247 \cdot 10^{-3}$

Außer diesen Messungen möchten wir hier noch die Resultate von Gefrierpunktsbestimmungen angeben, die wir an Ferrioxatlösungen gemacht haben.

Tabelle 17.

$c$ Molarität von $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	$\Delta$ Gefrierpunkts- erniedrigung gegen reines Wasser	$i = \frac{\Delta}{c \cdot 1.85}$
0.0933	0.388°	2.25
0.0777	0.329°	2.29
0.062	0.260°	2.27

Die Dissoziation des Ferrioxalats erfolgt gemäß der Beständigkeit des Ferrioxalkomplexes sicherlich binär in  $\text{Fe}^{+++}$  und  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{---}$ .



Ionen. Eine Abspaltung von  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ -Ionen ist in merklichem Maße nicht anzunehmen. Danach sollte der  $i$ -Wert in maximo 2 betragen. Die Vergrößerung rührt zweifellos von der Hydrolyse her, der alle Ferrisalze unterliegen, und die hier statt je eines  $\text{Fe}^{+++} 3\text{H}^+$  erzeugt.

Dieses Ergebnis betreffs der Konstitution des Ferrioxalats, das mit dem 2. Überführungsversuch im Einklang steht, wird zunächst durch die Farbe seiner Lösung bestätigt, die eine Mischfarbe aus der braunen Farbe der Ferrisalzlösungen und der grünen des Ferrioxalions darstellt.

Das Vorhandensein von Ferri-Ionen läßt sich überdies durch ihre analytischen Reaktionen nachweisen, z. B. durch die Entstehung von Berliner Blau und durch die Rotfärbung von Rhodankalium.

Man hat also die Verbindung  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  als ein Ferri-Ferrioxalat zu betrachten.

Die Ergebnisse der Untersuchung der Bildungstendenzen des Ferro- und Ferrioxalkomplexes soll den Gegenstand einer besonderen Abhandlung bilden.

*Aus der anorganischen Abteilung des chem. Universitätslaborat. zu Breslau.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Mai 1905.

# Einige Bestimmungen in den Systemen: $\text{KJO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$ , $\text{NaJO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$ und $\text{NH}_4\text{JO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$ .

Von

P. A. MEERBURG.

Mit 4 Figuren im Text.

Inhalt: Erster Abschnitt. A) Historische Einleitung. B) Analysen. — Zweiter Abschnitt. Eigene Untersuchungen. A) Das System:  $(\text{KJO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O})$ . B) Das System:  $(\text{NaJO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O})$ . C) Das System:  $(\text{NH}_4\text{JO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O})$ . D) Zusammenfassung.

Das Kaliumbijodat ist bekanntlich mehrfach als Normalstoff zur Titerstellung von Thiosulfatlösung<sup>1</sup> empfohlen; zur jodometrischen Titerstellung einiger Säuren und ebenso in der Alkalimetrie kann es angewandt werden.<sup>2</sup> Es ist also belangreich, genau die Umstände zu kennen, unter welchen dieses Salz sich bei bestimmter Temperatur aus seinen Komponenten  $\text{KJO}_3\text{—HJO}_3$  aus wässriger Lösung bildet. Mit diesem Zweck habe ich das ternäre System  $\text{KJO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$  bei  $30^\circ$  untersucht und zur Vergleichung ebenso die Systeme:  $\text{NaJO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$  und  $\text{NH}_4\text{JO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$  bei derselben Temperatur.

Bevor ich daran gehe, meine Beobachtungen über diese Systeme näher zu beschreiben, möchte ich eine sehr kurze Übersicht geben der binären und ternären Salze, welche in der Literatur erwähnt sind.

## Erster Abschnitt.

### A) Historische Einleitung.

Im Systeme  $\text{KJO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$  sind die Salze  $\text{KJO}_3$ ,  $\text{KJO}_3\text{HJO}_3$  und  $\text{KJO}_3\cdot 2\text{HJO}_3$ <sup>3</sup> bekannt. Das wasserfreie Salz  $\text{KJO}_3$  — DITTE gibt ein Hydrat:  $2\text{KJO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  an, was nicht richtig ist — kann mit

<sup>1</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* **16** (1877), 477.

<sup>2</sup> *Chem. Ztg.* **19** (1895), 1; *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 67; **19** (1899), 437.

<sup>3</sup> Siehe DAMMER II<sup>3</sup>, S. 41—44. Zur Abkürzung werden im folgenden die Formel dieser Salze wie folgt geschrieben:  $\text{KJO}_3\cdot\text{HJO}_3$  das Salz 1—1;  $\text{KJO}_3\cdot 2\text{HJO}_3$  das Salz 1—2 usw.

freier Jodsäure leicht kristallisierbare saure Salze bilden. Die sauren Salze 1—1 und 1—2 sind schon von SERULLAS<sup>1</sup> und MILLON<sup>2</sup> beschrieben. Sie hielten diese sauren Salze für wasserfrei. Nur RAMMELSBERG<sup>3</sup> gab für das zweifach saure Salz die Formel:  $2(\text{K}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_5) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Auch PENNY,<sup>4</sup> welcher diese sauren Salze aus  $\text{KJO}_3$  mit Salpetersäure oder Jodsäure bereitete, meint, daß das zweifach saure jodsaure Kali 1 „at.“ Wasser enthält. Ihre kristallographischen Eigenschaften haben MARIGNAC<sup>5</sup>, RAMMELSBERG und SCHABUS genau festgestellt. Ein Teil jodsaures Kali löst sich nach GAY-LUSSAC in 13 Teile Wasser bei 14° auf und KREMERS<sup>6</sup> hat einige Löslichkeitsbestimmungen des Salzes  $\text{KJO}_3$  in Wasser mitgeteilt. Bei

	0°	20°	40°	60°	80°	100°
löst sich 1 Teil $\text{KJO}_3$ in	21.11	12.29	7.76	5.40	4.02	3.10

Teile Wasser. Zum Schlufs erwähne ich, daß schon SERULLAS beobachtet hat, daß das dreifach saure Salz (1—2) sich bei 15° in 25 Teile Wasser löst und daß diese Lösung zuerst Kristalle des Salzes 1—1 und dann des Salzes 1—2 absetzt.

Im System  $\text{NaJO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$  sind die Literaturangaben über die sauren Jodate unter sich sehr widersprechend. Wie bekannt, sind von  $\text{NaJO}_3$  viele Hydrate angegeben;<sup>7</sup> ich erwähne, daß das  $\text{NaJO}_3$  mit 1,  $1\frac{1}{2}$ , 2, 3, 5, 6, 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  kristallisieren kann. Die Umstände, unter welchen diese Hydrate nebeneinander bestehen können und die Temperaturgrenze ihrer Existenzfähigkeit sind noch nicht nach modernen Methoden untersucht und mit voller Sicherheit bekannt. Für unseren Zweck genügt nur die Tatsache, daß bei 30° das Salz  $\text{NaJO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  mit Wasser eine gesättigte Lösung bilden kann.

GAY-LUSSAC gibt an, daß 100 Teile Wasser bei 14.5° 7.25 Teile  $\text{NaJO}_3$  lösen und daß 100 Teile Wasser bei

<sup>1</sup> *Ann. chim. phys.* **21**, 179; **43** (1830), 113; *Pogg. Ann.* **43** (1830), 97.

<sup>2</sup> *Ann. Chem.* [3] **9** (1843), 407.

<sup>3</sup> *Neueste Forschung*, S. 67.

<sup>4</sup> *Ann.* **37** (1841), 205.

<sup>5</sup> *Ann. Min.* [5] **9**, 35.

<sup>6</sup> *Pogg. Ann.* **97**, 5; *J. B.* 1856, 274.

<sup>7</sup> Siehe DAMMER II<sup>2</sup>, S. 141—142 oder GMELIN-KRAUT II<sup>1</sup>, S. 197.



0°	20°	40°	60°	80°	100°
2.52	9.07	14.39	20.88	27.7	33.9

Teile  $\text{NaJO}_3$  nach KREMERS<sup>1</sup> lösen kann.

DAMMER (II<sup>2</sup>, 142) erwähnt, daß in Ann. Ch. 45, 59 von SERULLAS angegeben ist, daß bei Zusatz von jodsaurem Natron und darnach Alkohol zu einer Wasserlösung von Chlorjod das zweifach saure Salz (1—1) gefällt wird. In den Ann. Ch. 45, 59 ist über dieses Salz nichts angegeben. In Ann. de Ch. et de Phys. 43 (1830), 113 oder Pogg. Ann. 13 (1830), 108 hat SERULLAS mitgeteilt, daß oben erwähnte Methode kein Salz 1—1, sondern das neutrale Natriumjodat gibt (statt des Natriumjodats gebrauchte er NaOH). RAMMELSBERG<sup>2</sup> meint ebenso, daß SERULLAS hier negative Resultate bekommen hat und versuchte dennoch seine Bildung auf einem von SERULLAS nicht angeführten Wege, n. l. durch einfaches Vermischen einer Auflösung des neutralen Salzes mit Jodsäure und Verdünsten; allein es kristallisierte das erstere wiederum für sich heraus und später erst die Jodsäure. Auch DITTE konnte mit Jodsäure in großem Überschufs kein saures Salz erhalten. MILLON<sup>3</sup> konnte ebensowenig diese sauren Salze bereiten; er sagt: „L'acide jodique forme avec la soude des sels acides extrêmement solubles, mais qui se prennent en masses blanches presque gommeuses, dont l'analyse ne m'a fourni aucun résultat assez net pour être enregistré.“ Nur PENNY<sup>4</sup> vermeint solche sauren Salze erhalten zu haben; durch Einwirkung von Salpetersäure auf jodsaures Natron wurde ein zweifach saures Salz (1—1) und bei Zusatz von einem beträchtlichen Überschufs an Salpetersäure zu einer Auflösung des neutralen Salzes, ein dreifach jodsaures Natron (1—2) erhalten. Er sagt, daß beide Salze wasserfrei sind, gibt jedoch keine Analysen oder genaue Beschreibung dieser Salze.

BLOMSTRAND<sup>5</sup> hat ebenso vergebens versucht, das Bijodat darzustellen; das Natriumtrijodat ist zuerst durch diesen Forscher bereitet, gut beschrieben und analysiert und hat nach BLOMSTRAND die Formel:  $\text{NaJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Weil ich bei meinen Bestimmungen in diesem Systeme nicht dieselben Resultate bekommen habe, zitiere ich die Beschreibung, welche BLOMSTRAND von seinen

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> Pogg. Ann. 44 (1838), 545.

<sup>3</sup> Ann. Chem. [3] 9 (1843), 420.

<sup>4</sup> Ann. 37 (1841), 205.

<sup>5</sup> Journ. prakt. Chem., N. F., 40 (1889), 338.

Versuchen gibt. Er sagt: „Aus einer gemischten Lösung von Natriumjodat und Jodsäure im Verhältnisse des Bijodats setzen sich allmählich grofse, an der Luft verwitternde Prismen von neutralem Salze (mit  $5\text{H}_2\text{O}$ ), später auch mit etwas freier Jodsäure, ab. Eine Lösung von 4 Mol. Jodsäure auf 1 Na hält sich dagegen bei freiwilliger Verdampfung bis zu sehr starker Konzentration so gut wie vollständig klar. Eine kleinere Portion (auf Uhrglas) trocknete zuletzt zu einem gummiartigen, durchscheinenden Überzuge ein. Aus einer gröfseren Portion begann endlich nach Verlauf mehrerer Tage an dem Rande die Abscheidung von einer rein weissen (kreide- weissen), aus äufserst feinen Partikeln bestehenden Substanz, nach- her auch von da aus sich strahlenförmig durch die Flüssigkeit selbst verbreitend. Während solche noch vorhanden war, wurde die feste Substanz durch einen Löffel herausgeholt und so gut wie möglich durch starke Pressung von noch zurückbleibender Mutterlauge ge- schieden. Wenn auch sehr leicht in Wasser löslich, so ist doch dieser Körper gar nicht hygroskopisch und hält sich an der Luft, nach Zerdrückung der bei der Pressung erhaltenen festen Stücke, als ein trockenes, äufserst fein kristallinisches Pulver.“

Das Salz besteht aus äufserst kleinen, vierseitigen und wahr- scheinlich dem Systeme nach quadratischen Tafeln.<sup>1</sup>

Ich komme auf dieses Salz bei meinen eigenen Untersuchungen zurück.

Im System ( $\text{NH}_4\text{JO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ) wird in der Literatur das neutrale Salz, das Bi- und Trijodat erwähnt.

BLOMSTRAND<sup>2</sup> hat vergebens versucht, das Ammoniumbijodat darzustellen. Als er n. l. Jodsäure und neutrales Ammoniumjodat in dem entsprechenden Mischungsverhältnisse zusammenbrachte, setzte sich das neutrale Salz aus der Lösung ab. Das wasserfreie Ammoniumtrijodat wurde aus einer Lösung, welche auf 2 Mol.  $\text{HJO}_3$  1 Mol.  $\text{NH}_4\text{JO}_3$  enthielt, bereitet, analysiert und seine kristallo- graphischen Eigenschaften beschrieben.

DITTE<sup>3</sup> meint, beide sauren Salze bereitet zu haben. Das Bi- jodat erhielt er durch Auskristallisieren aus einer Lösung von äqui- molekularen Mengen  $\text{NH}_4\text{JO}_3$  und  $\text{HJO}_3$  bei der Temperatur  $70^\circ$ ;

<sup>1</sup> Siehe WEIBULL, *Journ. prakt. Chem.*, N. F., 40 (1889), 338.

<sup>2</sup> l. c.

<sup>3</sup> *Ann. chim. phys.* [6] 21 (1890), 146.

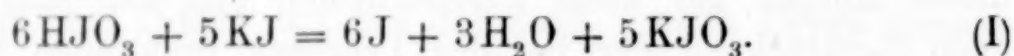
aus einer Lösung mit dem Mischungsverhältnisse  $\text{NH}_4\text{JO}_3 : 2\text{HJO}_3$  bereitete er zwischen 60 und 70° das Ammoniumtrijodat.

BLOMSTRAND beschreibt die kristallographischen Eigenschaften und die Analysen des Trijodats. DITTE teilt nur die Analysen mit. Auch auf diese Versuche komme ich bei meinen eigenen Untersuchungen zurück.

### B) Methode der Analyse und der Untersuchung.

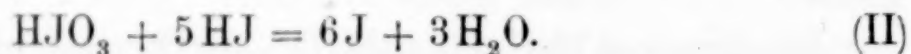
Die Bestimmung der freien Jodsäure und des Jodats in den Lösungen ist nach der jodometrischen Methode sehr einfach.

Man hat eine Natriumthiosulfatlösung bekannter Stärke, z. B. zeigt 1 ccm dieser Lösung  $p$  Atome Jod an. Wenn man nun den Gehalt an Jodsäure und Jodat in einer Lösung von  $A$  g bestimmen will, dann fügt man zuerst einen Überschufs einer KJ-Lösung hinzu und folgende Reaktion findet statt:



Verbraucht man dazu  $a$  ccm der Natriumthiosulfatlösung, so enthält die  $A$  g-Lösung:  $a \times p$  Mol.  $\text{HJO}_3$ .

Jetzt fügt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, dann findet folgende Reaktion statt:



Verbraucht man für die Reaktion (II)  $b$  ccm Thiosulfatlösung, so hat man diese  $b$  ccm benutzt für das abgeschiedene Jod, das aus dem ursprünglich in der Lösung anwesenden Kaliumjodat gebildet ist, und aus der  $\frac{5}{6} \cdot a \times p$  Mol.  $\text{KJO}_3$ , welche sich bei der Reaktion (I) gebildet haben. Die Reaktion nach dem Schema (II) sagt, daß 1 Atom Jod  $\frac{1}{6}$  Mol.  $\text{KJO}_3$  anzeigt, somit ist der  $\text{KJO}_3$ -Gehalt der  $A$  g-Lösung:  $\frac{1}{6} p (b - 5a)$  Mol.  $\text{KJO}_3$ .

In derselben Lösung kann man also sehr einfach den Gehalt freier Jodsäure und des Alkalijodates bestimmen.

Für die in den drei ternären Systemen angewandte Untersuchungsmethode verweise ich nach der von mir früher beschriebenen Methode.<sup>1</sup> Diese da beschriebene „Restmethode“ habe ich auch bei meinen Untersuchungen benutzt. Zur Bestimmung der Gleich-

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 37 (1903), 207.



gewichte und zur Feststellung der binären oder ternären Verbindungen wurden Komplexe der drei Komponenten in gut schließenden Flaschen genau abgewogen und in den meisten Fällen so gewählt, daß sie bei Erwärmung auf 50—60° homogene Lösungen bildeten. Wenn das der Fall war, wurden sie langsam abgekühlt bis auf die Temperatur, bei welcher ich die Bestimmung ausführen wollte. Bei dieser Temperatur wurden die Flaschen im Thermostat während längerer Zeit geschüttelt, bis zwei auf verschiedenen Tagen ausgeführten Bestimmungen der Zusammensetzung der Lösung mir lehrten, daß das Gleichgewicht sich eingestellt hatte. Das dauerte in einigen Fällen viele Wochen. War die Zusammensetzung der Lösung gefunden, dann wurde die Zusammensetzung des Restes bestimmt, welche nach Entfernung der Lösung in der Flasche hinterbleibt.

In einigen Fällen wurden die Zusammensetzungen der abgetrennten festen Phasen unmittelbar bestimmt, nachdem die Salze durch scharfes Trocknen zwischen Filtrierpapier soviel wie möglich getrocknet waren.

## Zweiter Abschnitt.

### Eigene Untersuchungen.

#### A) Das System ( $\text{KJO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$ ).

Auf die im vorigen Abschnitt beschriebene Weise wurde in diesem System eine Isotherme bei 30° bestimmt. In der Tabelle 1 sind diese Bestimmungen gegeben. In jeder Lösung und in jedem Rest ist der  $\text{HJO}_3$ - und  $\text{KJO}_3$ -Gehalt bestimmt; der  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt ergibt sich aus der Differenz zwischen der abgewogenen Menge Lösung oder Rest und der Summe des  $\text{KJO}_3$  und  $\text{HJO}_3$ .

Die Zusammensetzungen der Lösungen sowie der Reste aus der Tabelle 1 habe ich genau im Dreiecksdiagramm eingetragen. In der Figur 1 sind schematisch die Kurven  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$ ,  $DE$  und  $CM$  im Dreieck gezeichnet, welche durch die Zusammensetzungen der Lösungen gezogen wurden; die Zusammensetzungen der Reste sind nicht angegeben, weil dann die Figur zu kompliziert sein würde. In der Figur stellen die Punkte  $K$ ,  $L$ ,  $O$  resp. 100%  $\text{HJO}_3$ , 100%  $\text{H}_2\text{O}$  und 100%  $\text{KJO}_3$  vor, die Punkte  $P$  und  $Q$  geben die Zusammensetzungen der binären Salze 1—2 und 1—1 an.

Tabelle 1.

Isotherme bei 30°.

Nr. der Analyse	Lösung		Rest		Abgeschiedene feste Phase <sup>1</sup>
	% HJO <sub>3</sub>	% KJO <sub>3</sub>	% HJO <sub>3</sub>	% KJO <sub>3</sub>	
1	0	9.51	—	—	KJO <sub>3</sub>
2	0.64	9.48	14.26	53.4	KJO <sub>3</sub> + KJO <sub>3</sub> HJO <sub>3</sub>
3	0.66	9.52	—	—	"
4	0.65	9.46	—	—	"
5	0.65	8.90	28.4	38.7	KJO <sub>3</sub> .HJO <sub>3</sub>
6	0.67	6.6	32.9	42.9	"
7	1.14	4.57	29.3	38.5	"
8	1.69	3.63	32.9	41.7	"
9	2.02	3.10	28.1	41.4	"
10	3.34	2.14	31.3	38.2	"
11	5.00	1.32	—	—	"
12	7.09	1.0	29.1	31.3	"
13	8.04	0.85	42.8	30.3	KJO <sub>3</sub> HJO <sub>3</sub> + KJO <sub>3</sub> .2HJO <sub>3</sub>
14	3.47	3.57	32.2	27.1	KJO <sub>3</sub> .2HJO <sub>3</sub> (labil)
15	4.80	2.90	43.6	26.9	" "
16	6.45	1.35	46.3	27.8	" "
17	9.35	0.64	48.0	29.3	KJO <sub>3</sub> .2HJO <sub>3</sub>
18	12.04	0.44	49.3	28.9	"
19	17.50	0.30	51.8	30.5	"
20	31.20	0.52	56.6	30.7	"
21	53.64	0.68	—	—	"
22	62.52	0.72	—	—	"
23	76.40	0.80	67.7	25.0	KJO <sub>3</sub> .2HJO <sub>3</sub> + HJO <sub>3</sub>
24	76.70	0	—	—	HJO <sub>3</sub>

<sup>1</sup> Welche festen Phasen sich aus den verschiedenen Komplexen abscheiden, wurde in allen Fällen graphisch nach der oben erwähnten „Restmethode“ aus der Fig. 1 abgeleitet.

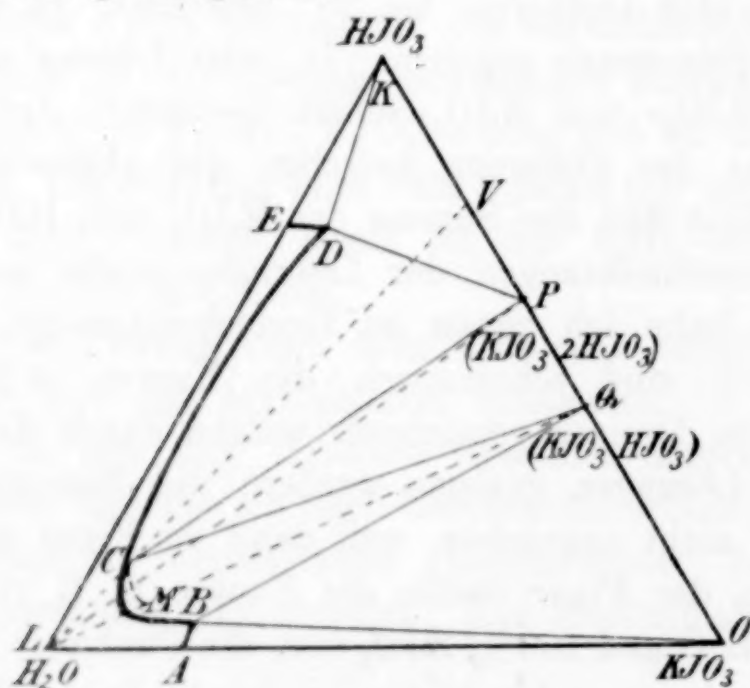


Fig. 1

Wie wir sehen, ist die Isotherme für  $30^{\circ}$  in diesem System aus vier Kurven:  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$  und  $DE$  zusammengesetzt; diese Kurven geben also die Zusammensetzungen der Lösungen an, welche resp. bei  $30^{\circ}$  mit den festen Phasen:  $KJO_3$ , Salz 1—1, Salz 1—2 und  $HJO_3$  im Gleichgewicht sein können. Der Punkt  $A$  gibt die Löslichkeit des  $KJO_3$ , der Punkt  $E$  diejenige der Jodsäure in Wasser bei  $30^{\circ}$  an.

Die Kurven schneiden einander in den Punkten  $B$ ,  $C$  und  $D$ ; diese Punkte geben die Lösungen an, welche bei  $30^{\circ}$  mit zwei festen Phasen im Gleichgewicht sein können, also die Lösung  $B$  mit den Salzen  $KJO_3$  und 1—1, die Lösung  $C$  mit den Salzen 1—1 und 1—2, und die Lösung  $D$  mit dem Salze 1—2 und der festen Jodsäure.

Die Isotherme  $ABCDE$  trennt das Dreieck in zwei Teile: das Gebiet innerhalb  $ABCDEL$  gibt die Komplexe der drei Komponenten an, welche bei  $30^{\circ}$  ungesättigte Lösungen bilden; im Gebiet  $ABCDEKO$  stellt jeder Punkt einen Komplex der drei Komponenten vor, welcher sich bei  $30^{\circ}$  in eine Lösung und eine oder zwei feste Phasen spaltet. Mit dem Zweck, diese Spaltung anzugeben, sind in der Figur die Geraden  $BO$ ,  $BQ$ ,  $CQ$ ,  $CP$ ,  $DP$  und  $DK$  gezeichnet, welche das bez.  $30^{\circ}$  übersättigte Gebiet in 3 Dreiecke und 4 Sektoren trennt. Alle Punkte in den Sektoren  $ABO$ ,  $CBQ$ ,  $CDP$ ,  $EDK$  trennen sich bei  $30^{\circ}$  in eine Lösung, deren Zusammensetzung durch einen Punkt resp. der Kurven  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$  und  $DE$  angegeben wird und in die festen Phasen resp.  $KJO_3$ , 1—1, 1—2 und  $HJO_3$ . Punkte in einem der Dreiecke  $BOQ$ ,  $CPQ$ ,  $DPK$  trennen sich bei  $30^{\circ}$  resp. in die Lösungen  $B$ ,  $C$  und  $D$  und in zwei Salze resp.  $KJO_3$ , und 1—1; 1—1 und 1—2; 1—2 und  $HJO_3$ .

In einigen Fällen hatte die Spaltung der Komplexe nicht auf die oben beschriebene Weise statt. Bei diesem Systeme war das der Fall für einige Komplexe im Dreiecke  $CPQ$ . Man sieht das am besten aus den Bestimmungen Nr. 14, 15, 16 der Tabelle 1. Die bei diesen Bestimmungen abgewogenen Komplexe hätten sich bei  $30^{\circ}$  in eine Lösung (von der Zusammensetzung des Punktes  $C$  in der Fig. 1) und die zwei festen Phasen 1—1 und 1—2 trennen müssen, jedoch sie spalteten sich in die feste Phase 1—2 und eine Lösung angegeben durch einen Punkt der punktierten Kurve  $CM$ . Die Kurve  $CD$ , welche die Zusammensetzungen der Lösungen angibt, welche mit dem Salze 1—2 im Gleichgewichte sind, setzt sich also



labil bzw. die Kurve  $BC$  (welche die Zusammensetzungen der Lösungen angibt, welche mit dem Salze 1—1 im Gleichgewichte sind) fort. Aus einer solchen labilen Lösung konnte ich, wenn sie von der festen Phase abgeschieden war, durch Säung eines Kriställchens des Salzes 1—1, dieses selbe Salz zum Auskristallisieren bringen und die Zusammensetzung fällt zurück auf einen Punkt der Kurve  $BC$ .

Aus der Fig. 1 kann man genau angeben, unter welchen Umständen bei  $30^\circ$  die Salze 1—1 und 1—2 aus den drei Komponenten darzustellen sind. Zieht man n. l. die Geraden  $LQ$  und  $PL$ , dann schneidet die Gerade  $LQ$  nur die Kurve  $BC$ ; die Gerade  $PL$  schneidet zuerst die Gerade  $CQ$  und nachher die Kurve  $BC$  oder mit anderen Worten:  $PL$  liegt teilweise im Dreiecke  $CPQ$  und teilweise im Sektor  $BCQ$ .

Wenn man also einem Gemisch äquimolekularer Mengen  $KJO_3$  und  $HJO_3$  (Punkt  $Q$ ) Wasser zufügt, dann werden die Zusammensetzungen dieser Komplexe immer durch Punkte der Geraden  $LQ$  angegeben und für den größten Teil im Sektor  $BCQ$  liegen. Die feste Phase, welche aus einem solchen Komplex auskristallisiert, wird immer das Salz 1—1 sein. Dieses Salz läßt sich also bei  $30^\circ$  in reines Wasser umkristallisieren.

Beim Salze 1—2 ist das nicht der Fall. Fügt man einem Gemische von  $KJO_3$  und  $HJO_3$  im molekularen Verhältnisse von 1:2 (Punkt  $P$ ) Wasser zu, dann erhält man zuerst Komplexe, welche im Dreiecke  $PCQ$  liegen und bei  $30^\circ$  sich in eine Lösung (Punkt  $C$ ) und die zwei Salze 1—1 und 1—2 spalten<sup>1</sup> (oder in einigen Fällen labil nur das Salz 1—2 ausscheiden). Fügt man jedoch viel Wasser zu, bis die Zusammensetzung des Komplexes im Sektor  $BCQ$  liegt, dann bekommt man nicht die zwei Doppelsalze, sondern nur allein das Salz 1—1. Aus reinem Wasser läßt sich das Salz 1—2 bei  $30^\circ$  also nicht umkristallisieren. Man bekommt entweder ein Gemisch von den zwei binären Salzen oder nur allein das Salz 1—1. Nur im Falle, daß man zuerst viel Jodsäure zufügt, so daß man einen Komplex z. B. der Zusammensetzung  $V$  bekommt, kann man bei  $30^\circ$  beim Auskristallisieren das Salz 1—2 in reinem Zustande erwarten, weil die Gerade  $VL$  für den größten Teil im Sektor  $CDP$  liegt.

<sup>1</sup> Das ist eine Erscheinung, welche SERULLAS schon beobachtet hat (siehe die historische Einleitung).

Die Verhältnisse, unter welchen diese binären Salze sich aus ihren Komponenten bei 30° bilden können, sind also durch eine einfache Bestimmung dieser Isotherme klar zu Tage getreten.

Die Bestimmung der Lagen der Quadrupelpunkte *B* und *C* für Temperaturen oberhalb und unterhalb 30° ergab, daß die Beständigkeitsgebiete der Salze 1—1 und 1—2 sich sehr wenig mit der Temperatur ändern. Bestimmungen bei 20°, 50° und 70° lehrten, daß die Lagen der Quadrupelpunkte nur sehr wenig geändert waren. Für Zimmertemperatur gilt also im allgemeinen ungeändert das für 30° abgeleitete.

#### B) Das System (NaJO<sub>3</sub>—HJO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O).

Wie wir in der historischen Einleitung gesehen haben, hat PENNY erwähnt, daß man das Bijodat 1—1 bereiten kann bei Einwirkung von Salpetersäure auf jodsaures Natron. Von anderen Forschern ist nach seiner Bereitung vergebens gesucht worden.

Das Natriumtrijodat wurde von BLOMSTRAND bereitet und die Formel: NaJO<sub>3</sub>·2HJO<sub>3</sub>· $\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O angenommen.

Auf die im ersten Abschnitt B beschriebene Weise wurden die Gleichgewichte in diesem Systeme bei 30° untersucht. Die abgewogenen Komplexe von reiner Jodsäure, hydratiertem Natriumjodat und Wasser wurden immer so gewählt, daß sie bei 80—90° homogene Lösungen bildeten und wurden dann bis auf 30° abgekühlt. Ob sich Gleichgewicht zwischen Lösung und der auskristallisierten festen Phase eingestellt hatte, wurde immer durch Kontrollversuche bestimmt. In vielen Fällen dauerte es 1—2 Monate, bis die Zusammensetzung der Lösung sich nicht mehr änderte.

In den Tabellen 2 a und 2 b sind diese Bestimmungen gegeben; sie sind in der Tabelle 2 a angegeben in Gewichtsprozenten: HJO<sub>3</sub>—NaJO<sub>3</sub> und Wasser. In der Tabelle 2 b habe ich die in Gewichtsprozenten J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—Na<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>O umgerechneten Bestimmungen der Tabelle 2 a gegeben.

Man sieht aus diesen Tabellen, daß in diesem System Gleichgewichte sich einstellen können zwischen Lösungen und verschiedenen festen Phasen. Diese festen Phasen können sein: NaJO<sub>3</sub>· $1\frac{1}{2}$ H<sub>2</sub>O, das Pyrosalz Na<sub>2</sub>O·2J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das Trijodat NaJO<sub>3</sub>·2HJO<sub>3</sub> oder Jodsäure. Wenn man diese Gleichgewichte im Dreiecksdiagramm graphisch vorstellen will, muß man natürlich drei solche Komponente wählen, daß die Zusammensetzungen aller Phasen in diesen drei Kom-

Tabelle 2a.

Nr. der Analyse	Lösung		Rest		Abgeschiedene feste Phase <sup>1</sup>
	% HJO <sub>3</sub>	% NaJO <sub>3</sub>	% HJO <sub>3</sub>	% NaJO <sub>3</sub>	
1	0	9.36	—	—	NaJO <sub>3</sub> ·1½H <sub>2</sub> O
2	1.98	9.52	0.83	57.83	„
3	4.86	10.22	2.06	57.40	„
4	5.86	11.04	—	—	„
5	7.40	11.60	4.00	48.22	„ } labil
6	9.73	14.73	—	—	
7	6.76	11.18	18.8	26.95	NaJO <sub>3</sub> ·1½H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O·2J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
7a	6.75	11.10			
8	6.66	11.28	13.00	20.00	„
9	7.80	10.30	—	—	Na <sub>2</sub> O·2J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
10	9.15	9.00	32.51	35.91	„
11	9.93	8.71	30.32	33.02	„
12	11.20	7.54	—	—	„
13	11.89	7.21	42.52	33.47	Na <sub>2</sub> O·2J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + NaJO <sub>3</sub> ·2HJO <sub>3</sub>
14	11.75	7.18	33.48	29.47	„
15	14.62	5.65	—	—	NaJO <sub>3</sub> ·2HJO <sub>3</sub>
16	23.23	3.69	51.02	26.04	„
17	32.68	2.91	57.66	29.86	„
18	40.91	2.64	56.27	24.38	„
19	46.62	2.67	59.38	27.40	„
20	55.48	2.12	—	—	„
21	65.47	1.83	64.58	19.11	„
22	76.19	1.42	81.27	15.43	NaJO <sub>3</sub> ·2HJO <sub>3</sub> + HJO <sub>3</sub>
23	76.70	0	—	—	HJO <sub>3</sub>

<sup>1</sup> Siehe die Bemerkung am Fusse der Tabelle 1. Nur das Pyrosalz und das Trijodat wurden analytisch bestimmt.

ponenten ausgedrückt werden können. Man sieht leicht ein, daß dieses nur der Fall ist, wenn wir als Komponente: J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—Na<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>O wählen. Ist es für die Einstellung und Untersuchung der Gleichgewichte einfacher, alle Bestimmungen in Gewichtsprozenten: HJO<sub>3</sub>—NaJO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O auszudrücken, für die Vorstellung im Dreiecksdiagramm war die Umrechnung in Prozenten J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>—Na<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>O also unbedingt notwendig.

Weil die Zusammensetzungen der Lösungen natürlich in Prozenten HJO<sub>3</sub>—NaJO<sub>3</sub>—H<sub>2</sub>O angegeben werden können, habe ich, zur Vergleichung mit den Isothermen der übrigen untersuchten Systeme, in der Fig. 2 die Bestimmungen der Tabelle 2 a schematisch vorgestellt. Die Bedeutung der verschiedenen Kurven und Punkte dieser Isotherme *AB C D E* ist, nach der Auseinandersetzung,



Tabelle 2b.

Nr. der Analyse	Lösung		Rest		Abgeschiedene feste Phase <sup>1</sup>
	% J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Na <sub>2</sub> O	% J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% Na <sub>2</sub> O	
1	7.89	1.47	—	—	Na <sub>2</sub> O.J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .3 H <sub>2</sub> O
2	9.90 <sup>4</sup>	1.49 <sup>4</sup>	49.54 <sup>3</sup>	9.08	"
3	13.22 <sup>7</sup>	1.60 <sup>4</sup>	50.34 <sup>8</sup>	9.01	"
4	14.86 <sup>8</sup>	1.73 <sup>2</sup>	—	—	"
5	16.80	1.82	44.45	7.56 <sup>5</sup>	"
6	21.65	2.31	—	—	" } labil
7	15.84	1.76	40.56	4.23	Na <sub>2</sub> O.J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .3 H <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O.2 J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
8	15.82 <sup>9</sup>	1.77	29.19 <sup>6</sup>	3.14	"
9	16.08 <sup>7</sup>	1.62	—	—	Na <sub>2</sub> O.2 J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
10	16.27	1.41	61.13	5.63	"
11	16.76 <sup>5</sup>	1.37	56.60 <sup>7</sup>	5.18	"
12	16.98 <sup>3</sup>	1.18 <sup>3</sup>	—	—	"
13	17.35 <sup>9</sup>	1.13	68.56	5.25	Na <sub>2</sub> O.2 J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Na <sub>2</sub> O.3 J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2 H <sub>2</sub> O
14	17.20	1.12 <sup>7</sup>	56.61	4.62 <sup>4</sup>	"
15	18.63 <sup>4</sup>	0.88 <sup>7</sup>	—	—	Na <sub>2</sub> O.3 J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2 H <sub>2</sub> O
16	25.15	0.58	70.35 <sup>9</sup>	4.09	"
17	33.46	0.45 <sup>6</sup>	79.88	4.68 <sup>5</sup>	"
18	41.04	0.41 <sup>4</sup>	73.94 <sup>3</sup>	3.82 <sup>5</sup>	"
19	46.48	0.42	79.43 <sup>8</sup>	4.30	"
20	54.18	0.28 <sup>7</sup>	—	—	"
21	63.65 <sup>9</sup>	0.29 <sup>3</sup>	77.38	3.00	"
22	73.47 <sup>7</sup>	0.22 <sup>3</sup>	90.11 <sup>6</sup>	2.42	Na <sub>2</sub> O.3 J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2 H <sub>2</sub> O + J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .H <sub>2</sub> O
23	72.77 <sup>2</sup>	0	—	—	J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .H <sub>2</sub> O

<sup>1</sup> Siehe die Bemerkung am Fufse der Tabelle 2a.

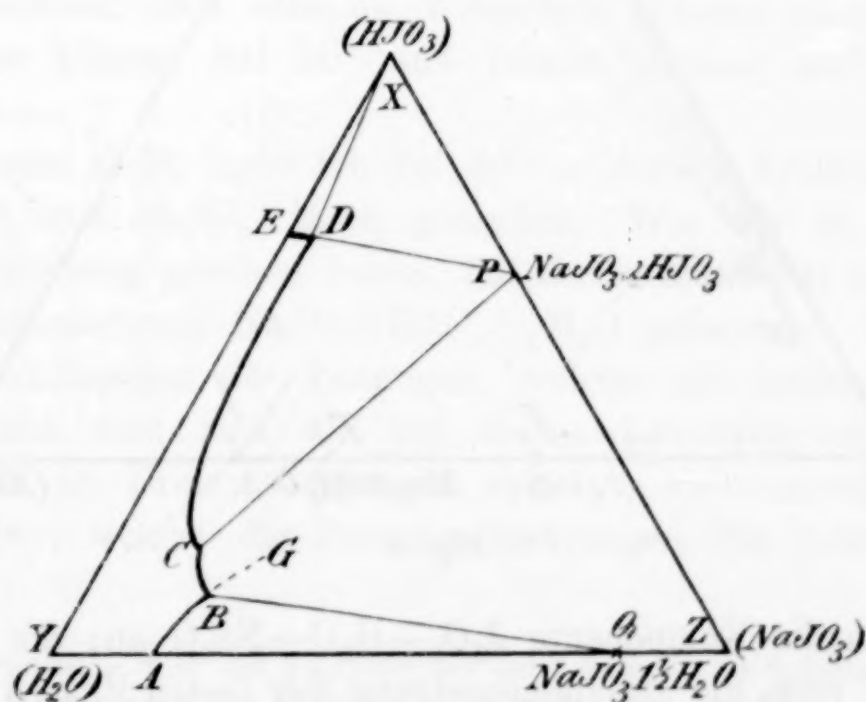


Fig. 2.

welche ich beim vorigen Systeme gab, sehr einfach. Ich erwähne nur, daß:

- $AB$  die Zusammensetzungen der Lösungen im Gleichgewicht mit  $\text{NaJO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Punkt  $Q$ ),
- $BC$  die Zusammensetzungen der Lösungen im Gleichgewicht mit dem Pyrosalze  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{J}_2\text{O}_5$ ,
- $CD$  die Zusammensetzungen der Lösungen im Gleichgewicht mit  $\text{NaJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$  (Punkt  $P$ ),
- $ED$  die Zusammensetzungen der Lösungen im Gleichgewicht mit fester Jodsäure (Punkt  $X$ )

angibt. Die Kurve  $AB$  habe ich (Analysen Nr. 5 und 6) in labiler Form als  $BG$  fortsetzen können.

Da die Zusammensetzung des Pyrosalzes sich in dieser Figur nicht vorstellen läßt, so habe ich in der Fig. 3 die umgerechneten Bestimmungen der Tabelle 2b graphisch vorgestellt. Die Punkte  $X$ ,

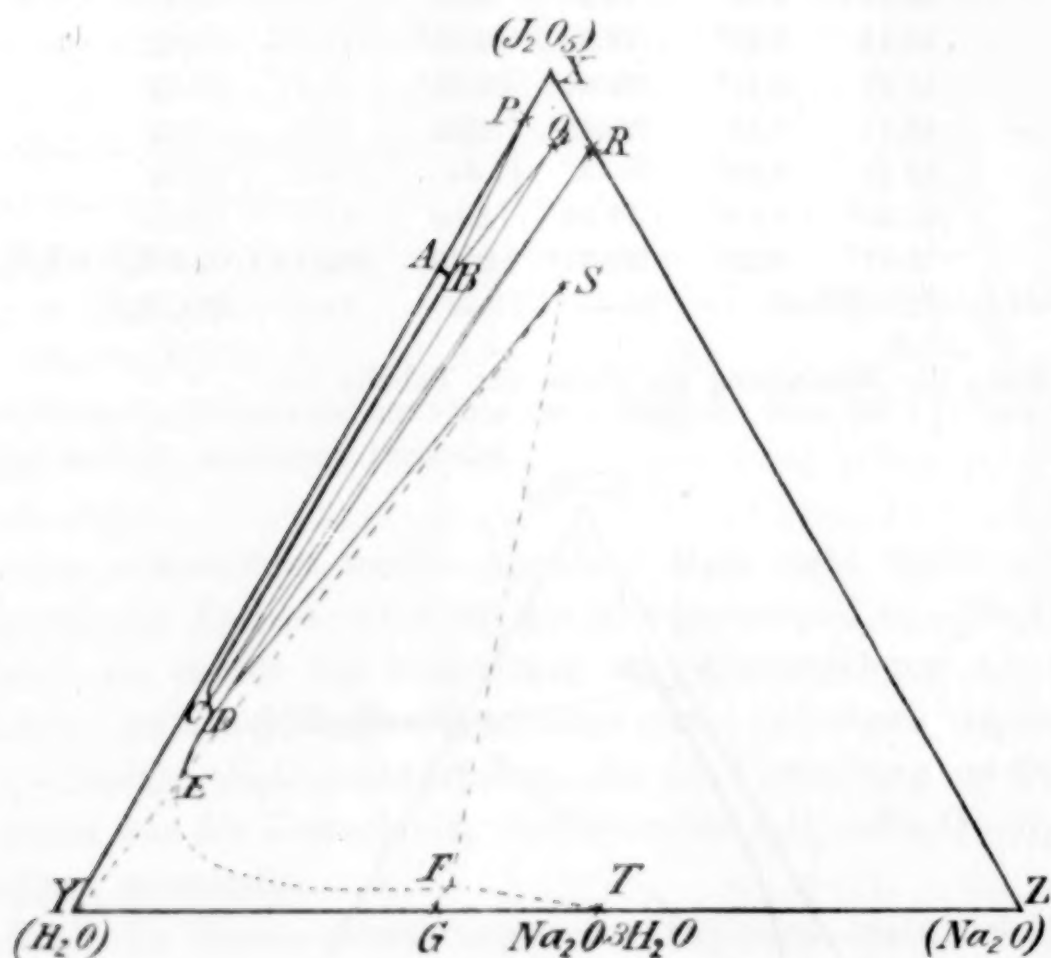


Fig. 3.

$Y, Z$  geben die Komponente  $\text{J}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O—Na}_2\text{O}$  an, die Punkte  $P, Q, R, S, T$  resp. die Zusammensetzung der festen Phasen  $\text{J}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{J}_2\text{O}_5 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{J}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{J}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Die Isotherme  $ABCD EFG$  ist sehr schematisch angegeben<sup>1</sup> und wie man in den Tabellen sehen kann, ist nur der Teil  $ABCDE$  dieser Isotherme bestimmt worden. Die Kurven  $AB$ ,  $BC$ ,  $CD$ ,  $DEF$  und  $FG$  geben die Lösungen an, welche resp. mit den festen Phasen  $J_2O_5 \cdot H_2O$ ,  $3J_2O_5 \cdot Na_2O \cdot 2H_2O$ ,  $2J_2O_5 \cdot Na_2O$ ,  $J_2O_5 \cdot Na_2O \cdot 3H_2O$  und  $Na_2O \cdot 3H_2O$  im Gleichgewicht sein können. Die Punkte  $A$  und  $G$  geben die Löslichkeit von reiner Jodsäure und von  $NaOH \cdot H_2O$  bei  $30^\circ$  in Wasser an.<sup>2</sup> Die Punkte  $B$ ,  $C$ ,  $D$ ,  $F$  sind Quadrupelpunkte, also Lösungen, welche mit zwei festen Phasen in Gleichgewicht sein können. Die Ableitung, welche zwei festen Phasen mit der Lösung in diesen Quadrupelpunkten im Gleichgewicht sind, überlasse ich dem Leser. Die Kurve  $DEF$  ist nur für ein kleines Teil ( $DE$ ) bestimmt worden (An. 1—4, 7, 8 der Tabellen). Ich habe nur den einfachsten Fall angenommen, nämlich daß diese Kurve im Quadrupelpunkte  $F$  endet, wo als neue feste Phase das  $NaOH \cdot H_2O$  auftritt. Natürlich ist es möglich, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß ein anderes Salz existenzfähig ist. Die Änderungen, welche die Isotherme dadurch erhalten würde, sind leicht anzubringen.

Auf welche Weise ein Komplex der drei Komponente  $J_2O_5$ — $Na_2O$ — $H_2O$  sich bei  $30^\circ$  spaltet und welche Phasen sich bilden können, kann man leicht aus der Fig. 3 ableiten und überlasse ich dem Leser. Wenn man die Bestimmungen der Tabellen 2a und 2b in genau verteilten Dreiecksdiagrammen vorstellt, sieht man, daß die einzelnen Kurven der Isotherme auf eine solche Weise einander schneiden, daß man die Folgerung ableiten kann: die zwei Doppelsalze können bei  $30^\circ$  aus reinem Wasser umkristallisiert werden.

Wie man sieht, habe ich bei  $30^\circ$  in diesem System die Salze  $Na_2O \cdot 2J_2O_5$  und  $NaJO_3 \cdot 2HJO_3$  gefunden. Wie wir in der historischen Einleitung gesehen haben, hat BLOMSTRAND für das Trijodat die Zusammensetzung  $NaJO_3 \cdot 2HJO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  gefunden. Wenn man meine Bestimmungen der Lösungen, welche mit diesem Salze im Gleichgewicht sind und die bei diesen Lösungen zugehörenden Reste genau im Dreiecksdiagramm einträgt, sieht man, daß fast alle Geraden, welche die Zusammensetzungen der Lösungen und

<sup>1</sup> Schematisch, weil der  $Na_2O$ -Gehalt der Lösungen so äußerst gering ist, daß die Kurve  $BC$  fast mit  $XY$  zusammenfällt.

<sup>2</sup> Löslichkeit des  $NaOH \cdot H_2O$  bei  $30^\circ$ :  $\pm 42\%$   $Na_2O$  und  $58\%$   $H_2O$ .



Reste verbinden, einander in einem Punkte schneiden, welcher die Zusammensetzung des anhydriischen Trijodat angibt. Nur einzelne Geraden zeigen eine kleine Abweichung, welche zweifelsohne auf Analysefehler zurückzuführen ist. Außerdem habe ich die festen Phasen der An. Nr. 15 und 20 der Tabellen 2 a und 2 b aus der Lösung genommen, scharf zwischen Filtrirpapier getrocknet und analysiert. Für ihre Zusammensetzung fand ich:

(Nr. 15) 63.72%  $\text{HJO}_3$  und 36.05%  $\text{NaJO}_3$ ,  
(Nr. 20) 64.07%  $\text{HJO}_3$  „ 35.72%  $\text{NaJO}_3$ .

Die theoretische Zusammensetzung ist:

64.00%  $\text{HJO}_3$  und 36.00%  $\text{NaJO}_3$ .

Vermutlich hat BLOMSTRAND also ein nicht vollkommen trockenes Präparat in Händen gehabt; allerdings läßt die von ihm gefundene kleine Quantität Wasser und die eigentümliche Weise der Bereitung (siehe historische Einleitung) dieses vermuten.

Eigentümlicher ist die Bereitung des Pyrosalzes. Wir haben schon gesehen, daß SERULLAS und PENNY angeben, daß sie ein Bijodat bereitet haben und daß Forscher wie MILLON, BLOMSTRAND und DITTE das Bijodat vergebens versuchten darzustellen. Das hat seinen Grund. Wenn man z. B. einen Komplex von der Zusammensetzung 15%  $\text{HJO}_3$ —15%  $\text{NaJO}_3$  und 70% Wasser zu einer homogenen Lösung erwärmt und diese Lösung bis auf 30° abkühlt, muß man  $\pm 14$  Tage warten, bevor ein mikrokristallinisches Salz sich aus der Lösung abzuscheiden beginnt. Hat sich jedoch einmal etwas gebildet oder hat sich durch Einsäen des Pyrosalzes etwas abgeschieden, dann folgt die Abscheidung des Restes schneller; nach  $\pm 2$  Monaten ist diese Abscheidung vollendet und ändert sich die Zusammensetzung der Lösung nicht mehr. In den Fällen, daß ich diese träge Ausfällung beobachtete, bildete sich immer zuerst ein sehr leicht gelb gefärbtes Salz (Einwirkung des Lichtes?) und die später auskristallisierenden Teile waren immer schneeweiß. Die sich hintereinander absetzenden Teile habe ich abgesondert aus der Lösung genommen und auf die gewöhnliche Weise getrocknet und analysiert. In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Zahlen nach der Voraussetzung berechnet, in der Reihe I, daß die freie Säure  $\text{HJO}_3$  anwesend war, in II und III, daß nur  $\text{J}_2\text{O}_5$  (wasserfrei) anwesend war.

		I		II		III	
		%	%	% frei	%	%	%
		HJO <sub>3</sub>	NaJO <sub>3</sub>	J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	J <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> O	J <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O
Feste Phase:							
Nr. 9 Tab. 2 a u. 2 b	gelb gef. Prod.	46.80	55.17	44.40	55.17	90.91	8.66
"	Schneew. Prod.	47.30	54.11	44.88	54.11	90.50	8.49
Nr. 12 Tab. 2 a u. 2 b	gelb gef. Prod.	46.85	55.20	44.45	55.20	90.99	8.66
"	Schneew. Prod.	47.92	54.14	45.46	54.14	91.10	8.68
"	"	47.85	54.02	45.40	54.02	90.85	8.62
"	"	47.82	54.76	45.37	54.76	91.54	8.59
"	"	47.91	54.16	45.45	54.16	91.11	8.50
"	"	48.13	53.94	45.66	53.94	91.14	8.46
Nach der Formel berechnet:		47.06	52.94	45.75	54.25	91.49	8.51

Nimmt man an, daß die analysierte feste Phase das Bijodat ist, dann stimmt der HJO<sub>3</sub>-Gehalt nur mit den drei ersten Bestimmungen; in den übrigen Bestimmungen ist der HJO<sub>3</sub>, sowie der NaJO<sub>3</sub>-Gehalt zu hoch.

In der Reihe II habe ich — in der Voraussetzung, daß die feste Phase das Pyrosalz: J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(Na<sub>2</sub>OJ<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ist und daß dieses Salz sich in Wasser löst zu J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>H<sub>2</sub>O und Na<sub>2</sub>OJ<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — die in der Reihe I gegebenen Bestimmungen umgerechnet in % „frei“ J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (also an nichts gebunden) und % J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>O. Die theoretische Zusammensetzung des J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>O) ist: 45.75 % „frei“ J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 54.25 % J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Na<sub>2</sub>O. Ausgesondert die drei ersten Bestimmungen, stimmen die übrigen — besonders der Na<sub>2</sub>OJ<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalt — mit diesem theoretischen Wert überein.

In der Reihe III sind die Bestimmungen der Reihe I umgerechnet in % J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und % Na<sub>2</sub>O gegeben. Die theoretische Zusammensetzung des Salzes Na<sub>2</sub>O.2J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist: 91.49 % J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und 8.51 % Na<sub>2</sub>O.

Wir sehen aus diesen Bestimmungen, daß die abgeschiedene feste Phase der Nr. 9 und 12 (Tabelle 2 a und 2 b) am wahrscheinlichsten das Pyrosalz Na<sub>2</sub>O.2J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ist. Auch bei genauer Eintragung der Zusammensetzungen der Lösungen und zugehörigen Reste der Nr. 10 und 11 im Dreiecksdiagramm, kam es heraus, daß die Geraden, welche Lösungen und Reste verbinden, einander im Punkte, welcher die Zusammensetzung dieses Salzes angibt, schneiden.

Um die Annahme zu beseitigen, daß es das Bijodat sei, was beim Stehen an der Luft Wasser verloren hätte, habe ich in einem

geschlossenen Raum einige Gramm des schneeweißen Produktes (von Nr. 12) neben einen Teil der Lösung, aus welcher es entstanden war, gestellt. Allerdings haben alle miteinander im Gleichgewicht befindenden Phasen dieselbe Dampfspannung. Hat die feste Phase also beim Trocknen an der Luft Wasser verloren, so hätte unter diesen Umständen wieder Wasser aufgenommen sein müssen.<sup>1</sup> Nach 14 Tagen war das Gewicht des Salzes vollkommen ungeändert geblieben.

Endlich habe ich zwei Na-Bestimmungen als  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ausgeführt; ich fand:

im leicht gelb gefärbten Produkt der Nr. 12: 8.69 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
 im schneeweißen Produkt der Nr. 12: 8.54 %  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  
 während der theoretische  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt ist: 8.51 %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Dafs ein Pyrosalz sich aus einer wässerigen Lösung seiner Komponenten bilden kann, ist nicht befremdend; es gibt doch einige Beispiele dieser Art in der Literatur. Ich erwähne nur, dafs z. B. das Natriumpyrosulfat sich aus einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in warmer konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ausscheiden kann. Ebenso kann das Kaliumpyroarsenit nach PASTEUR aus einer Lösung des sauren Kaliumarsenits, nachdem man  $\text{KOH}$  im Überschufs zugemischt hat, durch Alkohol gefällt werden.

### C. Das System $(\text{NH}_4\text{JO}_3 - \text{HJO}_3 - \text{H}_2\text{O})$ .

Wie ich in der historischen Einleitung mitgeteilt habe, ist auferhalb des neutralen Ammoniumjodats, das einfach saure Jodat von DITTE beschrieben und hat BLOMSTRAND vergebens versucht dieses Salz 1—1 darzustellen. Das Ammoniumtrijodat haben beide Forscher bereitet und beschrieben.

Auf dieselbe Weise wie bei der Untersuchung der vorigen Systeme habe ich dieses System untersucht. Die Bestimmungen der Isotherme bei 30° sind in der Tabelle 3 gegeben und schematisch ist diese Isotherme in der Fig. 4 gezeichnet.

<sup>1</sup> Diese Beweisführung ist nicht ganz und gar richtig. Die Lösung und die feste Phase waren bei 30° im Gleichgewicht gewesen und ich habe sie gesondert in einem Exsikkator bei der gewöhnlichen Zimmertemperatur stehen lassen. Bei dieser Zimmertemperatur war jedoch — wie Versuche lehrten — ebenso dasselbe Salz existenzfähig.



Tabelle 3.

Nr. der Analyse	Lösung		Rest		Abgeschiedene feste Phase <sup>1</sup>
	% $\text{HJO}_3$	% $\text{NH}_4\text{JO}_3$	% $\text{HJO}_3$	% $\text{NH}_4\text{JO}_3$	
1	0	4.20	—	—	$\text{NH}_4\text{JO}_3$
2	2.54	3.89	—	—	"
3	4.52	3.83	19.27	41.26	$\text{NH}_4\text{JO}_3 + \text{NH}_4\text{JO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$
4	4.51	3.86	42.07	29.19	"
5	4.56	3.75	32.55	28.48	"
6	4.73	3.53	—	—	$\text{NH}_4\text{JO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$
7	6.57	1.94	40.82	21.21	"
8	8.45	1.09	40.56	20.17	"
9	9.12	0.89	43.35	22.71	"
10	24.00	0.62	53.89	25.87	"
11	36.01	0.41	57.20	26.02	"
12	44.43	0.39	56.38	20.81	"
13	58.21	0.37	62.78	24.47	"
14	76.35	0.31	82.73	14.79	$\text{NH}_4\text{JO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3 + \text{HJO}_3$
15	76.70	0	—	—	$\text{HJO}_3$

<sup>1</sup> Siehe die Bemerkungen am Fufse der vorigen Tabellen.

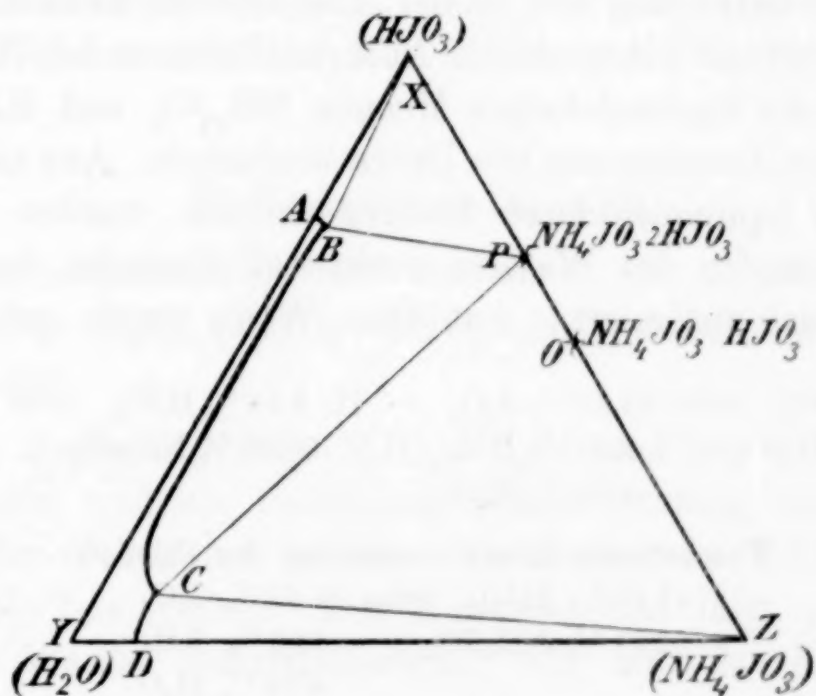


Fig. 4.

Dem Leser wird es leicht fallen, die Bezeichnung der verschiedenen Kurven und Punkte dieser Isotherme an der Hand der Tabelle 3 zu deuten. Wir sehen, dafs die Isotherme aus 3 Kurven zusammengesetzt ist, und dafs:

- $DC$  die Lösung im Gleichgewicht mit dem Salz  $\text{NH}_4\text{JO}_3$ ,
- $BC$  die Lösung im Gleichgewicht mit dem Salz 1—2,
- $AB$  die Lösung im Gleichgewicht mit  $\text{HJO}_3$  darstellt.

Die Quadrupelpunkte *B* und *C* geben die Zusammensetzungen der Lösungen an, welche mit den entsprechenden zwei festen Phasen im Gleichgewicht sein können. Die Spaltung der Komplexe in den verschiedenen Gebieten ist, nach der Auseinandersetzung, welche ich bei den vorigen Systemen gegeben habe, leicht abzuleiten und überlasse ich dem Leser.

Wir sehen aus diesen Bestimmungen, daß bei 30°, außerhalb des neutralen Ammoniumjodats, nur das Ammoniumtrijodat besteht und daß die Gebiete, wo dieses Trijodat oder die 2 Salze:  $\text{NH}_4\text{JO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{JO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$  aus einer Lösung auskristallisieren können, sehr groß sind. Auch bei diesem System, besonders im Gebiete der Komplexe, wo das Trijodat sich absetzen kann, dauerte es in einigen Fällen viele Wochen, bevor das Gleichgewicht sich eingestellt hatte.

Das Ammoniumtrijodat kristallisiert in kleinen prachtvollen glänzenden Kristallen aus der Lösung.

Aus der bestimmten Isotherme bei 30° folgt, daß bei dieser Temperatur das saure Salz  $\text{NH}_4\text{JO}_3 \cdot \text{HJO}_3$  nicht besteht. DITTE meint dieses Salz, wie wir in der historischen Einleitung gesehen haben, bereitet zu haben durch Auskristallisieren bei 70° aus einer Lösung, welche äquimolekulare Mengen  $\text{NH}_4\text{JO}_3$  und  $\text{HJO}_3$  enthält. Ich habe diese Bestimmung von DITTE wiederholt. Aus einer Lösung, welche diese äquimolekularen Mengen enthielt, wurden die bei 70° durch Verdampfen des Wassers auskristallisierenden festen Phasen getrocknet und analysiert. Auf diese Weise wurde gefunden:

I. 5.66 % $\text{HJO}_3$ oder 86.65 % $\text{J}_2\text{O}_5$	II. 9.54 % $\text{HJO}_3$ oder 87.13 % $\text{J}_2\text{O}_5$
93.98 % $\text{NH}_4\text{JO}_3$ „ 8.31 % $\text{NH}_3$	90.28 % $\text{NH}_4\text{JO}_3$ „ 7.98 % $\text{NH}_3$
4.68 % $\text{H}_2\text{O}$	4.71 % $\text{H}_2\text{O}$

Theoretische Zusammensetzung des Bijodats:

47.69 % $\text{HJO}_3$ oder 90.48 % $\text{J}_2\text{O}_5$
52.31 % $\text{NH}_4\text{JO}_3$ „ 4.63 % $\text{NH}_3$
4.89 % $\text{H}_2\text{O}$

Die Bestimmungen DITTES sind für  $2\text{JO}_5 \cdot \text{AzH}_4\text{O} \cdot \text{HO}$  (nach der alten Formel geschrieben).

Gefunden:		Berechnet:	
Ac. jodique ( $2\text{JO}_5$ )	90.41	oder	90.51
Ammoniaque ( $\text{AzH}_4\text{O}$ )	7.02	4.59 ( $\text{AzH}_3$ )	7.05
Eau ( $\text{HO}$ )	2.57	5.00 ( $2\text{HO}$ )	2.44

Aus meinen Bestimmungen folgt also, daß die bei 70° auskristallisierten festen Phasen Gemische der Salze:  $\text{NH}_4\text{JO}_3$  und

$\text{NH}_4\text{JO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$  gewesen sind. Daß diese Gemische nicht dieselbe Zusammensetzung haben, ist natürlich. Allerdings kristallisierte das zweite Gemisch aus einem Komplex, welcher aus dem ersten durch Wasserverlust entstanden war. Nimmt man, daß die Isotherme bei  $70^\circ$  eine ähnliche Form hat als die Isotherme von  $30^\circ$ , dann haben beide Komplexe sich im Dreiecke befunden, in welchem alle Punkte sich in eine Lösung derselben Zusammensetzung und in ein Gemisch der zwei Salze  $\text{NH}_4\text{JO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{JO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$  trennen (Quadrupelpunkte). Je höher der Wassergehalt des Komplexes, desto weniger des Salzes  $\text{NH}_4\text{JO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$  auskristallisiert; bei Wasserverlust wird ein Gemisch der beiden Salze sich ausscheiden, welches reicher an das Salz  $\text{NH}_4\text{JO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$  und ärmer an  $\text{NH}_4\text{JO}_3$  wird usw. Auch würde das Umgekehrte möglich sein, das ist abhängig der Lage des Quadrupelpunktes, bzw. der Geraden, welche die Punkte  $O$  und  $Y$  (Fig. 4) verbindet.

Auf diese Weise lassen sich diese Ergebnisse einfach erklären. Das Bijodat habe ich also nicht finden können.

Endlich erwähne ich noch, daß die genaue Isotherme lehrt, daß das Trijodat sich bei  $30^\circ$  aus reinem Wasser umkristallisieren läßt.

#### D) Zusammenfassung.

1. Die Isothermen für  $30^\circ$  wurden in den ternären Systemen:  $(\text{KJO}_3 - \text{HJO}_3 - \text{H}_2\text{O})$ ,  $(\text{NaJO}_3 - \text{HJO}_3 - \text{H}_2\text{O})$  und  $(\text{NH}_4\text{JO}_3 - \text{HJO}_3 - \text{H}_2\text{O})$  bestimmt.

2. Im Systeme  $(\text{KJO}_3 - \text{HJO}_3 - \text{H}_2\text{O})$  sind bei  $30^\circ$  die Beständigkeitsgebiete und die Bedingungen ihrer Bildung aus den Komponenten der bekannten binären Verbindungen:  $\text{KJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$  und  $\text{KJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$  beschrieben. Das Kaliumbijodat läßt sich bei  $30^\circ$  aus reinem Wasser umkristallisieren; will man das Kaliumtrijodat bei dieser Temperatur aus reinem Wasser umkristallisieren, dann muß man darauf achten, daß nicht immer das Trijodat auskristallisiert, sondern daß das Bijodat im labilen Zustande auskristallisieren kann.

3. Im System  $(\text{NaJO}_3 - \text{HJO}_3 - \text{H}_2\text{O})$  habe ich gefunden, daß, entgegen den Angaben von BLOMSTRAND, das Natriumtrijodat  $\text{NaJO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$  wasserfrei ist; entgegen den Angaben von PENNY gibt es bei  $30^\circ$  kein  $\text{NaJO}_3 \cdot \text{HJO}_3$  sondern das Pyrosalz:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{J}_2\text{O}_5$ . Dieses Pyrosalz bildet sich äußerst schwer und langsam aus Komplexen



der drei Komponenten bestimmter Mischungsverhältnisse, was die Ursache gewesen ist, daß dieses Salz bis jetzt nicht gefunden ist.

4. Im Systeme ( $\text{NH}_4\text{JO}_3 - \text{HJO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ) wurde nur das bekannte Ammoniumtrijodat gefunden. Das Bijodat ist bei  $30^\circ$  nicht existenzfähig und habe ich, nach den Angaben von DIRTE arbeitend, bei  $70^\circ$ , nicht erhalten. Statt des Bijodats erhielt ich Gemische der Salze  $\text{NH}_4\text{JO}_3$  und  $\text{NH}_4\text{JO}_3 \cdot 2\text{HJO}_3$ .

*Leiden, Laboratorium der Anorgan. Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Mai 1905.

Am 18. Juni 1905 starb in Upsala  
im Alter von fünfundsechzig Jahren

**P. T. Cleve**

Dr. phil.

L. L. D. Prof. an der Universität Upsala  
in Schweden.

Am 17. April 1902 wird in Ebnat  
im Aiter von Unterwalden

P. T. Olevé

im Aiter

in Ebnat, am 17. April 1902



## Verbindungen des vierwertigen Vanadins.

### III. Mitteilung.<sup>1</sup>

Von

J. KOPPEL, R. GOLDMANN und A. KAUFMANN.<sup>2</sup>

#### 1. Vanadintetrachlorid.

Unter den Verbindungen des vierwertigen Vanadins nimmt das Tetrachlorid insofern eine Sonderstellung ein, als es die einzige „normale“ Verbindung ist, während sonst nur Salze des Vanadylradikals bekannt sind. Es sollte deswegen das Tetrachlorid als Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer „normaler“ Verbindungen verwendet werden; die entsprechenden Versuche haben aber nicht zu positiven Resultaten geführt; nicht einmal Doppelverbindungen konnten erhalten werden.

ROSCOE<sup>3</sup> leitete zur Darstellung des Vanadintetrachlorids das Vanadinoxytrichlorid mit Chlor gemischt über glühende Kohle oder behandelte Vanadinnitrid oder -Metall mit Chlor. Der erstere Weg ist beschwerlich, der letztere ist gangbar, setzt aber das Metall als Ausgangsmaterial voraus, dessen Bereitung nach den älteren Verfahren in größerem Maßstabe kaum möglich ist. Wir versuchten deswegen, das Metall nach dem GOLDSCHMIDTSchen Verfahren zu gewinnen<sup>4</sup> und erhielten dabei ein „Rohvanadin“, das für die Bereitung des Vanadintetrachlorids geeignet ist.

20—25 g des fein gepulverten und gut getrockneten Rohvanadins werden in Porzellanschiffchen verteilt in eine Verbrennungsröhre

<sup>1</sup> I. Mitteilung. *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 154. II. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **36** (1903), 281—301.

<sup>2</sup> Vergl. die Dissertationen R. GOLDMANN, Berlin 1903 und A. KAUFMANN, Berlin 1904.

<sup>3</sup> *Lieb. Ann. Suppl.* **7**, 70.

<sup>4</sup> Vergl. die folgende Mitteilung.

gebracht und mit sehr gut durch Phosphorpentoxyd getrocknetem Chlor behandelt. Die Reaktion beginnt bei gewöhnlicher Temperatur und schreitet geschwind fort, wenn man die ziemlich erhebliche Reaktionswärme durch Isolation zusammenhält. Schliesslich kann man durch mässiges Erwärmen die Reaktion beenden. Während der Operation destilliert eine dicke, dunkelbraunrote Flüssigkeit in die mit Eis gekühlte Vorlage. Wird zu früh oder zu intensiv erhitzt, so tritt im Verbrennungsröhr durch Zersetzung von Tetrachlorid violettes Trichlorid auf, das durch Chlor nicht wieder in jenes umgewandelt wird. Der Inhalt der Vorlage besteht aus einem Gemisch von Vanadinoxxytrichlorid und Vanadintetrachlorid, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden können.

Vanadintetrachlorid ist eine dunkelbraune, dicke Flüssigkeit vom Siedepunkt  $154^{\circ}$ , welche erst bei sehr niedriger Temperatur (in flüssiger Luft) fest wird. Der Schmelzpunkt liess sich nicht genau bestimmen. In wasserfreiem Chloroform oder Eisessig löst es sich scheinbar ohne chemische Veränderung. Auf wasserfreien Alkohol und trockenen Äther scheint es heftig einzuwirken; mit ersterem entsteht eine grüne, mit letzterem eine tiefrote Lösung. In rauchender Salzsäure löst es sich mit brauner, in Wasser mit blauer Farbe unter Bildung von Vanadylchlorid. Die Eisessiglösung des Vanadintetrachlorids liefert mit Pyridinchlorid kein normales Doppelsalz, sondern Vanadylpyridinchlorid. (Vgl. S. 348).

## 2. Doppelverbindungen des Vanadylchlorids.

Auf trockenem Wege ist Vanadylchlorid  $\text{VOCl}_2$  in grünen Kristallen von Roscoe dargestellt worden. Durch Auflösen von  $\text{V}_2\text{O}_5$  in konzentrierter Salzsäure und Eindampfen erhielt Berzelius einen in absolutem Alkohol mit brauner Farbe löslichen Sirup, der mit Wasser blau wurde und nicht zur Kristallisation zu bringen war. Die Versuche, aus den blauen, wässerigen Vanadylchloridlösungen mit anorganischen Chloriden kristallisierte Doppelverbindungen herzustellen, ergaben keine günstigen Resultate; deswegen gingen wir zu alkoholischen Vanadylchloridlösungen über, die natürlich die Anwendung alkohollöslicher Chloride organischer Basen (Pyridin, Chinolin) erforderten. Es gelang die Darstellung von zwei Verbindungsarten:

- a) Grüne Doppelchloride:  $\text{VOCl}_2 \cdot 4\text{R} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ;
  - b) Blaue Doppelchloride:  $\text{VOCl}_2 \cdot 2\text{R} \cdot \text{HCl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
- (R = Pyridin oder Chinolin).

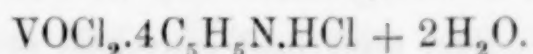
Die grünen Verbindungen bilden sich — Überschufs von R.HCl vorausgesetzt — aus Lösungsmitteln mit sehr geringer Dissoziationsfähigkeit, also z. B. aus ganz absolutem Alkohol, Eisessig oder Alkohol-Äthermischungen; sobald aber das Dissoziationsvermögen des Alkohols durch Wasser wenig erhöht wird, erhält man die blauen Verbindungen. Äußerlich zeigen sich die Dissoziationsunterschiede des Vanadylchlorids in verschiedenen Lösungsmitteln durch verschiedene Färbung. Lösungen von Vanadylchlorid (oder Vanadintetrachlorid) in absolutem Alkohol und Eisessig sind braun, werden dann durch wenig Wasser grün und schliesslich reinblau wie die wässerigen Lösungen.

#### Vanadylchlorid-Tetrapyridiniumchlorid.

Zur Darstellung dieser Verbindung geht man entweder von einer Lösung des Tetrachlorids in absolutem Alkohol oder Eisessig aus, oder von der Lösung, die beim Kochen von  $V_2O_5$  mit alkoholischer Salzsäure entsteht. Die braunen Flüssigkeiten werden mit überschüssigem Pyridinchlorid versetzt, wobei sie sich grün färben und sodann über Schwefelsäure eingeengt oder mit Äther gefällt. In letzterem Falle scheidet sich zuerst ein dickes Öl ab, das in der Kälte zu grünen Kristallen erstarrt; beim Einengen erhält man direkt grüne Kristalle, die bei der Eisessiglösung besonders gut ausgebildet waren. In der folgenden Tabelle sind die Analysen der verschiedenen Produkte zusammengestellt.

Berechnet für $VOCl_2 \cdot 4C_5H_5N \cdot Cl \cdot 2H_2O$	Gefunden in %				
	I G.	II Ka.	III G.	IV G.	V Ka.
VO = 10.54 %	10.7	11.0—10.8	10.9—10.7	10.6—10.4	10.9
Cl = 33.46 „	34.2	33.4—33.9	33.3—33.3	33.2—33.2	33.5
N = 8.8 „	8.6	8.4	8.8	—	8.8
Darstellungsweise der $VOCl_2$ -Lösung und weitere Behandlung des Präparates.	Lösung von $VCl_4$ in Alkohol. Eisessig. Fällung Einengen mit Äther. über $H_2SO_4$ .		$V_2O_5$ wurde in alkoholischer Salzsäure gelöst und gekocht, bis Oxytrichlorid reduziert war. Nach Pyridinzusatz wurde die Lösg. die Lösung mit viel über wasserfreiem Äther $H_2SO_4$ gefällt. eingeengt.		

Demnach ist die Zusammensetzung der Verbindung:





Das Vanadylchlorid-Tetrapyridiniumchlorid kristallisiert in grünen Nadeln; es ist überaus hygroskopisch und geht durch geringe Mengen von Wasser oder Alkohol bereits in die blaue Verbindung (vgl. weiter unten) über. Deswegen kann es auch nicht unverändert umkristallisiert werden.

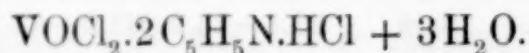
Durch Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes liefs sich feststellen, dafs die Verbindung keinen Kristallalkohol enthält.

#### Vanadylchlorid-Dipyridiniumchlorid.

Die für die Darstellung dieser Verbindung brauchbare blaue Vanadylchloridlösung erhält man entweder durch Auflösen von  $V_2O_5$  in Salzsäure, völliges Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade und Aufnehmen des verbleibenden Sirups mit absolutem Alkohol oder durch Kochen von  $V_2O_5$  mit alkoholischer Salzsäure und etwas Wasser, wobei zur Beschleunigung der Reduktion die Lösung noch mit  $SO_2$  oder Hydroxylaminchlorid behandelt werden kann. Versetzt man die blaue alkoholische Lösung mit Pyridiniumchlorid, so kristallisieren beim Einengen über Schwefelsäure oder nach Zusatz von Äther büschelförmig angeordnete Nadeln aus. Dieselben Nadeln erhält man, wenn man das grüne Chlorid in Alkohol löst und die Flüssigkeit mit Äther versetzt. Die Analysenergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

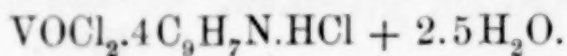
Berechnet für	Gefunden in %			
$VOCl_2 \cdot 2C_5H_5N \cdot HCl \cdot 3H_2O$	I	II	III <sup>1</sup>	IV
VO = 15.81	15.6—15.8	15.5—15.3	15.1—15.2	15.9
Cl = 33.6	32.8—33.0	32.8—32.8	32.4—32.7	32.6
N = 6.6	6.7	—	6.3—6.4	

Die Zusammensetzung der blauen Nadeln ist demnach:



Das Vanadylchlorid-Dipyridiniumchlorid ist hygroskopisch, jedoch nicht so sehr wie das grüne Chlorid und auch haltbarer als dieses. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, ist aber unlöslich in Äther.

#### Vanadylchlorid-Tetrachinoliniumchlorid,



Die Darstellung dieser Verbindung kann genau so erfolgen wie die des grünen Pyridinsalzes.

<sup>1</sup> Dies Präparat scheint mangelhaft getrocknet zu sein.

Berechnet für	Gefunden in %	
$\text{VOCl}_2 \cdot 4 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$	I	II
VO = 7.99 %	8.0—7.8	8.0—7.9
Cl = 25.30 „	25.5—25.5	25.6—25.6
N = 6.66 „	6.7	6.5

Hieraus ergibt sich die angeführte Formel.

Das Vanadylchlorid - Tetrachinoliniumchlorid kristallisiert in grünen, seidenglänzenden Nadeln, die zu Büscheln vereinigt sind. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Seine Hygroskopizität ist geringer, seine Beständigkeit größer als die des analogen Pyridinsalzes. Aus seinen alkoholischen Lösungen kristallisiert das blaue Chlorid.

Vanadylchlorid-Dichinoliniumchlorid,  
 $\text{VOCl}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl} + 4.5 \text{H}_2\text{O}$ .

Man erhält dieses Salz aus den Lösungen des grünen Chlorids in Alkohol oder wie das entsprechende Pyridinsalz.

Berechnet für	Gefunden in %	
$\text{VOCl}_2 \cdot 2 \text{C}_9\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl} \cdot 4.5 \text{H}_2\text{O}$	I	II
VO = 12.22 %	12.2—12.3	12.0—12.2
Cl = 25.78 „	25.7—25.8	25.6—25.8
N = 5.09 „	5.1	5.1

Das Vanadylchlorid-Dichinoliniumchlorid bildet graublaue verfilzte Nadelchen, die in Alkohol und Wasser nicht so leicht löslich sind wie das entsprechende Pyridinsalz. Es ist auch weniger hygroskopisch als dieses.

### 3. Doppelverbindungen des Vanadylkarbonats.

Bestimmte Verbindungen des vierwertigen Vanadins mit Kohlensäure sind bisher nicht bekannt geworden. BERZELIUS erwähnt nur, daß Vanadinoxid von Bikarbonaten mit blafsblauer Farbe gelöst werde, und daß diese Lösung wahrscheinlich ein Doppelsalz von Alkalikarbonat mit „kohlen-saurem Vanadinoxid“ enthalte.

Eine Erscheinung, die an BERZELIUS Versuch erinnert, zeigt sich, wenn Ammonkarbonatlösung tropfenweise mit einer neutralen Vanadylsulfatlösung versetzt wird; es entsteht zuerst ein grauer Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammonkarbonat zu einer violetten Flüssigkeit löst. Wenn man von recht konzentrierten

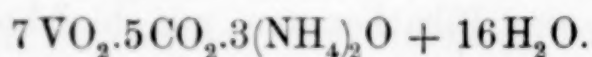
Lösungen ausgeht, so erhält man aus dieser violetten Flüssigkeit bald violette kleine Kristalle, die neben vierwertigem Vanadin noch Ammoniak und Kohlensäure enthalten.

Zur Darstellung dieser Verbindung arbeitet man zweckmässig folgendermassen: 20 g Ammoniummetavanadat werden in möglichst wenig Schwefelsäure gelöst und mit  $\text{SO}_2$  reduziert. Nachdem das überschüssige Schwefeldioxyd durch Erhitzen vertrieben ist, wird die Lösung mit Ammoniak möglichst neutralisiert und sodann stark eingeeengt. Diese Lösung läßt man nun durch einen Tropftrichter langsam in eine kalt gesättigte Ammoniumkarbonatlösung eintropfen, wobei man durch heftiges Schütteln dafür sorgt, daß der entstehende Niederschlag sich wieder löst. Wenn dies nur noch langsam geschieht, filtriert man die dunkelviolette Lösung unter möglichem Luftausschluß ab und engt sie im Exsikkator über Schwefelsäure ein. Nach einiger Zeit scheiden sich dann ziemlich reichliche Mengen kleiner violetter Kristalle aus, die zwischen Fließpapier zu trocknen sind. Erwärmung ist während des ganzen Prozesses zu vermeiden, weil sonst völlige Zersetzung eintritt.

Die Analysen dieser Verbindung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Berechnet für		Gefunden
$7\text{VO}_2 \cdot 5\text{CO}_2 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$		in %
$7\text{VO}_2$	= 581 = 46.67 %	45.94—45.89—46.21—46.38—45.50—46.52
$3(\text{NH}_4)_2\text{O}$	= 156 = 12.53 „	12.52—12.48—12.33—12.38—12.82—12.54
$5\text{CO}_2$	= 220 = 17.67 „	17.82—17.83—17.96—17.70

Die aus den ersten Analysen abgeleitete komplizierte Formel erweckte den Verdacht, daß die analysierte Substanz nicht rein gewesen sei, und deswegen wurden die Analysen mehrfach an frischen, äußerlich ganz unzersetzten Produkten wiederholt, wobei die ersten Analysen nur bestätigt werden konnten. Die Zusammensetzung der violetten Kristalle ist demnach:



Es scheint hier das Ammonsalz einer komplexen Vanadylkohlen- säure vorzuliegen, ein Analogon zu den früher beschriebenen Vanadyl- sulfiten.<sup>1</sup> Dafür spricht auch die sonst bei den einfachen Vanadyl- salzen nicht auftretende violette Färbung.

<sup>1</sup> Vergl. die I. Mitteilung. *Z. anorg. Chem.* **35**, 154.



Das gut kristallisierende Salz ist in Wasser schwer löslich. In Alkalien löst es sich mit brauner, in Säuren mit blauer Farbe. Auch in geschlossenen Gefäßen zersetzt es sich langsam unter Abgabe von Ammoniak und Schwarzfärbung.

Arbeitet man in der angegebenen Weise mit Natrium- oder Kaliumbikarbonatlösungen, so erhält man durch Vanadylsalze gleichfalls violette Lösungen, aus denen wenigstens beim Kalium violette Kristalle erhalten werden konnten. Allerdings waren die Ausbeuten so schlecht, daß von einer Analyse abgesehen werden mußte.

Alle violetten karbonatalkalischen Vanadylösungen zeigen — noch mehr als die Vanadite — die Fähigkeit, sich unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft zu oxydieren. Das macht sich meist schon bei der Darstellung unangenehm bemerkbar und zeigt sich sehr deutlich beim Einleiten von Luft durch Auftreten einer tiefen Schwarzfärbung. Aus den schwarzen Lösungen scheiden sich schwarze kleine Kriställchen aus, die aber wegen der vorhandenen großen Karbonatmengen schwer rein zu erhalten sind. Wahrscheinlich enthalten sie nebeneinander vier- und fünfwertiges Vanadin.

*Berlin N, Wissenschaftlich-chem. Laboratorium, Mai 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1905.

## Versuche zur Darstellung von Vanadinmetall und einigen Vanadinverbindungen.

Von

J. KOPPEL und A. KAUFMANN.

### 1. Vanadinmetall.

Für die Darstellung des Vanadintetrachlorids, dessen Eigenschaften wir zu untersuchen beabsichtigen,<sup>1</sup> erwies es sich als notwendig, Vanadinmetall zu bereiten, eine Aufgabe, die bekanntlich zu den schwierigsten der anorganischen Chemie gehört. Von BERZELIUS<sup>2</sup> an hatte man die verschiedenartigsten Reduktionsmittel ohne allen Erfolg auf Vanadinverbindungen einwirken lassen; erst ROSCOE<sup>3</sup> konnte durch Reduktion von Vanadinnitrid und sauerstofffreien Vanadinchloriden mit Wasserstoff ein annähernd reines Produkt erhalten; für die Darstellung von wenigen Gramm waren aber mehrere Tage erforderlich, und so konnte die ROSCOESche Methode hier nicht in Betracht kommen, wo es sich darum handelte, möglichst große Mengen des Metalls herzustellen. Da nun auch MOISSAN<sup>4</sup> im elektrischen Ofen im günstigsten Falle nur ein Vanadin mit ca. 5 % Kohle, also ein stark karbidhaltiges Produkt erhalten hatte, so blieb für die Metallbereitung nur noch das aluminothermische Verfahren von GOLDSCHMIDT übrig.

GOLDSCHMIDT selbst hatte gleich nach der Entdeckung seines Verfahrens<sup>5</sup> auch den Versuch gemacht, Vanadinpentoxyd mit Aluminium zu reduzieren; er erhielt dabei einen durchaus metallisch

<sup>1</sup> Vergl. die vorstehende Mitteilung.

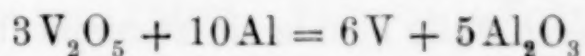
<sup>2</sup> *Pogg. Ann.* **20** (1831), 22.

<sup>3</sup> *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* **7**, 80.

<sup>4</sup> *Compt. rend.* **116**, 12 u. 25; **122**, 1297.

<sup>5</sup> *Zeitschr. f. Elektrochem.* **4**, 16.

aussehenden Regulus, der aber nach Untersuchungen von HITTORF nicht aus Metall, sondern aus Vanadinmonoxyd  $V_2O$  bestand. Trotzdem wiederholten wir den Versuch, da ja möglicherweise zufällige Umstände bei GOLDSCHMIDT den vollen Erfolg des Verfahrens verhindert haben konnten. Die zur Reduktion notwendige Aluminiummenge wurde nach der Gleichung:



berechnet; von Vanadinpentoxyd kamen 30—60 g zur Anwendung; im übrigen verfahren wir so, wie es bei den aluminothermischen Versuchen üblich ist. — Die Reaktion zwischen Vanadinpentoxyd und Aluminium verläuft recht heftig aber nicht explosionsartig. Man erhält unter der harten Schlacke einen gut geschmolzenen Regulus und — wenn man überschüssiges Aluminium angewendet — hat, daneben noch einen Aluminiumregulus, der mit Kristallblättchen reichlich durchsetzt ist.

Die Analysen des Vanadinregulus („Rohvanadin“) ergaben die folgenden Resultate bei verschiedenen Darstellungen:

	I	II	III	IV
Vanadin	78.2%	81.1%	79.1%	79.5%
Eisen	1.9 „	— „	2.0 „	— „
Silicium	2.5 „	0.9 „	1.9 „	4.9 „
Unlösliches <sup>1</sup>	— „	4.0 „	4.1 „	1.4 „
Sauerstoff a. d. Diff.	17.4 „	14.0 „	12.8 „	14.2 „

Es wird also durch diese Versuche der Befund von GOLDSCHMIDT völlig bestätigt, daß nach dem aluminothermischen Verfahren in seiner ursprünglichen Form ein auch nur annähernd reines Vanadin nicht zu erhalten ist.

In der Annahme, daß vielleicht bessere Resultate zu erzielen wären, wenn man das hochoverhitzte Vanadin durch eine leichtflüssige Schlacke vor Luftzutritt schützte, wurde dem Gemisch von  $V_2O_5$  und Aluminium Calciumfluorid zugesetzt; der Versuch verlief normal, doch war das Produkt den bereits beschriebenen gleichwertig. Es enthielt:

<sup>1</sup> Zur Analyse wurde das Produkt vorsichtig in Königswasser gelöst, das Ungelöste abfiltriert und nach dem Glühen gewogen. Sodann wurde  $SiO_2$  durch Flusssäure entfernt; der Rückstand ist in den Analysen als „Unlösliches“ bezeichnet. Das Vanadin wurde z. T. gewichtsanalytisch, z. T. titrimetrisch bestimmt.



80.7 % V  
 0.8 „ Si  
 1.1 „ Unlösliches  
 17.4 „ Sauerstoff.

Sodann wurden die Versuche so modifiziert, daß wir einmal Kohle, das andere Mal Calciumkarbid den Reduktionsmischungen zusetzten. Im ersteren Falle konnte ein zusammenhängender Regulus nur erhalten werden, wenn höchstens  $\frac{1}{10}$  Gewichtsteil von der angewandten Vanadinsäuremenge an Kohle zur Verwendung kam.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind an den Analysen der Produkte zu erkennen. Es enthielt:

1. Das mit Kohle hergestellte Rohvanadin	2. Das mit Calciumkarbid hergestellte Rohvanadin
V = 84.6 %	88.6 %
C = 10.5 „	7.2 „
O = 4.9 „	4.2 „

Der absolute Vanadiningehalt ist in diesen Produkten also höher und der Sauerstoffgehalt niedriger als bei den früheren Versuchen; dagegen enthält das Rohvanadin nunmehr große Mengen Kohle, d. h. es hat sich viel Vanadinkarbid gebildet.

Nach diesen Ergebnissen kann es nicht zweifelhaft sein, daß das aluminothermische Verfahren für die Darstellung von reinem Vanadin nicht geeignet ist. Trotzdem ist es für die hier verfolgten Zwecke recht nützlich gewesen, denn alle oben beschriebenen Rohvanadinprodukte liefern im Chlorstrom ein Gemisch von Vanadintetrachlorid und von Oxytrichlorid; sie verhalten sich alle wie Gemische von Metall mit Oxyd oder von Karbid mit Oxyd und in diesem Sinne ist das hier gesteckte Ziel, ein geeignetes leicht zugängliches Ausgangsmaterial für die Darstellung des Tetrachlorids zu gewinnen, als erreicht zu betrachten.<sup>1</sup>

Wie bereits erwähnt, bezeichnete HITTORF das nach dem aluminothermischen Verfahren dargestellte Produkt als Vanadinmonoxyd  $V_2O$ .  $V_2O$  enthält nun 86.5 % V und 13.5 % O, während in VO neben 76.2 % V 23.8 % O vorhanden sind. Berechnet man aus den Mittelwerten der oben angeführten Analysenzahlen das

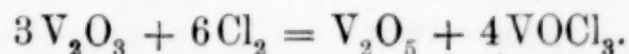
<sup>1</sup> Ganz neuerdings haben WEISS und AICHEL, *Ann.* 337, 370, nach einem dem GOLDSCHMIDTSchen analogen Verfahren unter Anwendung von Mischmetall (Gemisch der Metalle der seltenen Erden) reines Vanadin erhalten können.

Atomverhältnis von V : O, so erhält man 1.7 : 1, woraus zu folgern wäre, daß thatsächlich ein Monoxyd — vermischt mit wenig höheren Oxyden — vorliegt. Gegen diese HITTORFSche Auffassung kann man aber das Bedenken geltend machen, daß die Eigenschaften des Regulus mit denen des — allerdings höchst ungenügend untersuchten — Monoxyds gar keine Ähnlichkeit zeigen: Nach ROSCOE ist  $V_2O$  ein braunes Pulver, während „Rohvanadin“ durchaus metallisch aussieht. Da nun aber Vanadinoxydul VO selbst vollständig einem Metall gleicht — BERZELIUS hat es für das Element angesehen! — so geht man vielleicht nicht fehl, wenn man das Rohvanadin als ein Gemisch von Metall und VO ansieht, was natürlich gleichfalls mit der Analyse in Einklang stände. Eine Entscheidung in dem einen oder anderen Sinne läßt sich allerdings nicht treffen.

## 2. Vanadinoxytrichlorid.

Die Tatsache, daß bei der Bereitung von Vanadintetrachlorid das Vanadinoxytrichlorid stets als Nebenprodukt entsteht, sobald Sauerstoff zugegen ist, veranlafte uns zu einigen Versuchen mit der letzteren Vanadinverbindung.

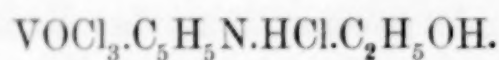
Im reinen Zustande gewinnt man das Vanadinoxytrichlorid am zweckmäfsigsten nach dem Verfahren von ROSCOE, der Chlor über Vanadintrioxyd leitete, wobei folgende Reaktion eintritt:



Davon ausgehend, daß das Oxytrichlorid ein vollständiges Analogon des Chromylchlorids ist, wurde versucht, es in analoger Weise darzustellen wie dieses, nämlich aus einem Gemisch von Ammoniummetavanadat und Kochsalz durch Destillation mit Schwefelsäure. Die Versuche hatten jedoch kein günstiges Ergebnis.

Dagegen fanden wir eine Methode zur einfachen Gewinnung von Lösungen des Vanadinoxytrichlorids. Dieses löst sich unverändert, wie Versuche zeigten, in Äther und Eisessig, dagegen ist es unlöslich in Chloroform. Wenn man nun eine Lösung von Chlorwasserstoffgas in Eisessig mit  $V_2O_5$  schüttelt, so löst dies sich in großen Mengen und in dem Eisessig befindet sich  $VOCl_3$ . Auch Lösungen von HCl in Äther oder Alkohol geben mit Vanadinpentoxyd oder Ammoniummetavanadat in der Kälte schwarzrote Lösungen des Oxytrichlorids; bei erhöhter Temperatur tritt jedoch, besonders

leicht in Alkohol, Zersetzung (Reduktion zu  $\text{VOCl}_2$ ) ein. Eben dieser Zersetzung wegen kann man aus diesen Lösungen das Oxytrichlorid nicht in Substanz gewinnen. Wir versuchten daher, es in Form eines Doppelsalzes abzuscheiden, wozu wir das in den organischen Solventien lösliche Pyridiniumchlorid benutzten. In der Tat fällt aus einer Lösung von  $\text{VOCl}_3$  in Eisessig nach Zusatz von Pyridiniumchlorid — besonders beim Einleiten von Chlorwasserstoff in der Kälte — ein starker Niederschlag dunkelbrauner Nadeln aus, in denen neben Pyridin Vanadinoxytrichlorid enthalten ist. Die Analysen dieser Produkte gaben ziemlich übereinstimmende Resultate, einerlei, ob man reines  $\text{VOCl}_3$  in Eisessig löste oder die Lösung aus  $\text{V}_2\text{O}_5$  in der angegebenen Weise bereitete. Es war jedoch nicht möglich, aus den Analysenwerten eine einigermaßen verständliche Formel abzuleiten und aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich um ein Doppelsalz, das z. T. durch die Einwirkung des Eisessigs zersetzt ist. Diese Auffassung ergab sich aus den Versuchen zur Isolierung des Vanadinoxytrichlorids aus alkoholischen Lösungen. Wenn man nämlich diese Flüssigkeit nach Zusatz von Pyridiniumchlorid im Exsikkator verdunsten läßt, so erhält man braune grün-schillernde Nadelchen der Zusammensetzung:



Berechnet für $\text{VOCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{Cl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	I	Gefunden in %			
		II	III	IV	
V = 15.27 %	15.06—15.31	—	15.24—15.20	—	
Cl = 42.36 „	41.08—40.22	41.33—40.87	41.26	—	
C = 25.06 „	—	—	—	24.87	
H = 3.58 „	—	—	—	6.93(?)	
N = 4.18 „	4.72	—	—	—	
O = 9.55 „	—	—	—	—	

Es liegt also ein alkoholhaltiges Vanadinoxytrichlorid-Pyridiniumchlorid vor. Die Substanz ist außerordentlich hygroskopisch und zersetzlich, was die mangelhaften Analysenzahlen erklärt.

Gelegentlich schieden sich bei der Wiederholung dieser Versuche lange braune Nadeln ab, die dasselbe Salz, aber ohne Alkohol darstellten.

Ber. für $\text{VOCl}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{NCl}$	Gefunden in %
V = 17.72 %	17.58—17.70
Cl = 49.06 „	48.65



Es ist nicht aufgeklärt, unter welchen Umständen das alkohol-freie Salz auftritt.

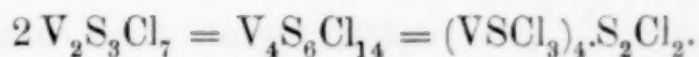
Dafs diese Verbindungen alles Vanadin in fünfwertigem Zustande enthalten, ergab sich aus einer jodometrischen Bestimmung nach der BUNSENSchen Methode, wobei 15.21 % V für die alkoholhaltige Verbindung gefunden wurden.

### 3. Vanadinsulfotrichlorid.

Die weitgehende Analogie des Vanadins mit dem Phosphor führte zu Versuchen über Sulfochloride des Vanadins. Als Ausgangsmaterial diente Vanadintrisulfid, das nach älteren Angaben von KAY<sup>1</sup> durch Überleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über rotglühendes Vanadinpentoxyd bereitet wurde. Diese Darstellungsweise ist etwas langwierig, liefert aber ein gutes Produkt. Läßt man auf das Vanadintrisulfid zuerst in der Kälte, dann unter mäßigem Erwärmen ganz trocknes Chlor einwirken, so destilliert eine dunkelrotbraune Flüssigkeit, die in der mit Kältemischung gekühlten Vorlage zu braunen grünschillernden Kristallen erstarrt, nachdem das darin gelöste Chlor durch einen Kohlesäurestrom vertrieben ist. Die Kristalle schmelzen bei wenig erhöhter Temperatur und zersetzen sich an der Luft sofort unter Abgabe von Chlorschwefel S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Analysen ergaben folgende Werte:

Ber. für V <sub>2</sub> S <sub>3</sub> Cl <sub>7</sub>	Gefunden in %
V = 22.92 %	22.0—22.7
S = 21.53 „	21.0—21.0
Cl = 55.55 „	55.7—55.3

Hiernach hatte eine Addition von Chlor an das Vanadintrisulfid stattgefunden. Die Formel V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>Cl<sub>7</sub> läßt sich folgendermaßen interpretieren:



Es würde sich demnach um ein Additionsprodukt von Chlorschwefel an Vanadinsulfotrichlorid handeln. Versuche, aus dieser Verbindung das Sulfotrichlorid durch fraktionierte Destillation im freien Zustande oder durch Pyridiniumchlorid aus alkoholischer Lösung in Form eines Doppelsalzes zu isolieren, führten

<sup>1</sup> Journ. Chem. Soc. 37, 728.

zu keinem Ergebnisse. Gestützt wird die angeführte Auffassung durch die Tatsache, daß Vanadinoxytrichlorid mit  $S_2Cl_2$  ein ähnlich kristallisiertes Produkt liefert.

Löst man Vanadinsulfochlorid-Schwefelchlorür  $4VSCl_3 \cdot S_2Cl_2$  in trockenem Äther, so scheiden sich nach einigen Tagen aus der braunen Lösung große braune Tafeln mit grünem Oberflächenschimmer aus, die leicht an der Luft zerfließen. Um sie zur Analyse vorzubereiten, ließ man aus dem Kristallisationsgefäß in einem Exsikkator die Mutterlauge abtropfen, kühlte dann die Kristalle in fester Kohlensäure und brachte sie in diesem Zustande in geschlossene Wägegläschen. Nach der Analyse handelt es sich hier um die Additionsverbindung von  $V_2S_3Cl_7$  mit Äthyläther.

Ber. für $V_2S_3Cl_7(C_2H_5)_2O$	Gefunden in %	
V = 19.66 %	— 19.6	19.3
S = 18.47 „	— 18.7	18.9
Cl = 47.60 „	46.2—45.7	46.0
C = 9.22 „	— 11.3	—
H = 1.92 „	— 3.1	—
O = 3.07 „	— —	—

Die zu hohen Werte von C und H und die zu niedrigen von Cl erklären sich wohl aus der anhaftenden Mutterlauge. Im Verhalten ist diese Substanz der ätherfreien Verbindung ganz ähnlich.

*Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, Mai 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1905.

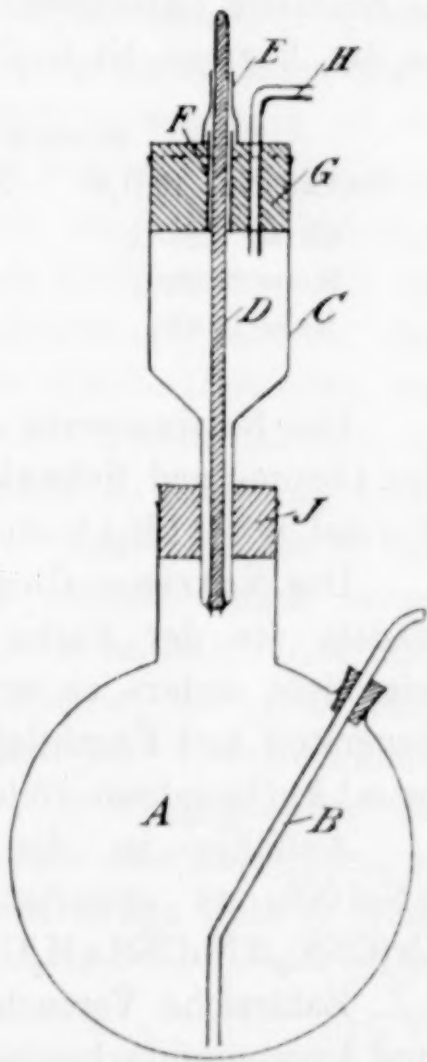
## Chromo-Natriumrhodanid.

Von  
J. KOPPEL.

Mit 1 Figur im Text.

Wird feuchtes Chromoacetat in eine konzentrierte Lösung von Natriumrhodanid unter völligem Ausschluss von Luft eingetragen, so löst es sich zuerst mit tiefblauer Farbe, und nachdem eine hinreichende Chromosalzkonzentration erreicht ist, scheidet sich beim Abkühlen eine reichliche Menge dunkelblauer Kristallnadeln aus. Zur Darstellung dieser Verbindung wurde der nebenstehend schematisch abgebildete Apparat benutzt, der für Arbeiten mit Chromoacetat oder anderen breiigen luftempfindlichen Stoffen sehr geeignet ist.

Die konzentrierte Natriumrhodanidlösung befindet sich im Kolben *A*, in den durch *B* dauernd Kohlensäure eingeleitet wird. Das Chromoacetat ist im Vorstofs *C* und kann durch Lüften des in letzteren eingeschliffenen Glasstabes *D* in den Kolben geiassen werden. Der Stab *D* ist durch Gummischlauch *E* und Glasrohr *F* im Stopfen *G* des Vorstosses befestigt, doch so, daß das bei *H* eingeleitete indifferente Gas zwischen *E* und *D* entweichen kann. Ebenso genügen die Undichtigkeiten beim Schliff zwischen *D* und *C*, das durch *B* einströmende Gas austreten





zu lassen. Beim Beschicken des Apparates wird natürlich zuerst der ganze Raum *A* durch *B* mit Kohlensäure gefüllt, wobei der Vorstofs entfernt ist; erst wenn alle Luft verdrängt ist, setzt man den mit Acetat beschickten Vorstofs *C* ein.

Wenn eine hinreichende Acetatmenge gelöst und die Salzabscheidung durch Abkühlen vollständig geworden ist, entfernt man den Stopfen *J* und schiebt über den randlosen Hals von *A* einen weiteren Vorstofs mit weitem Gummischlauch; in diesem Vorstofs ist mit Korkringen eine Filterplatte befestigt und sein enges Rohr steckt in einem Saugstutzen. Während des Aufsetzens dieser Filtriervorrichtung geht von *B* aus ein Kohlensäurestrom durch den Apparat. Kehrt man nun das Ganze um und saugt mit der Luftpumpe, so sammeln sich die Kristalle auf der Filterplatte, wo sie durch *B* mit Alkohol, der auch die Kolbenwände abspült, gewaschen werden können.

Die Analyse der dunkelblauen Kristalle, die auf Ton unter möglichstem Luftausschluss im Exsikkator getrocknet wurden, führte zu der Formel:  $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{CNS})_5 + 11\text{H}_2\text{O}$ .

Berechnet für		Gefunden in %	
$\text{Na}_3\text{Cr}(\text{CNS})_5 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3\text{Cr}(\text{CNS})_5 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$	I	II
Cr = 8.81 %	Cr = 8.55 %	8.5	8.8
S = 27.08 „	S = 26.28 „	25.3—25.4—26.3	25.6
Na = 11.68 „	Na = 11.34 „	12.0	11.8

Die Natriumwerte stimmen besser auf die Formel mit  $10\text{H}_2\text{O}$ , die Chrom- und Schwefelbestimmungen<sup>1</sup> dagegen sprechen für die Formel mit  $11\text{H}_2\text{O}$ , die ich angenommen habe.

Das Natrium-Chromorhodanid kristallisiert in dunkelblauen Nadeln von der Farbe der Kupferammoniakverbindungen. Es ist, wie nicht anders zu erwarten, außerordentlich empfindlich gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit und erleidet auch ohne diese sehr bald beim Aufbewahren völlige Zersetzung.

Auffällig ist die Zusammensetzung des Doppelsalzes mit  $3\text{NaCNS}$ ; zu erwarten wäre nach vielen Analogien die Formel  $\text{Cr}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{NaCNS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Zahlreiche Versuche, die dem Natriumsalze analogen Kalium- und Ammoniumverbindungen zu isolieren, führten zu keinem Resultat.

<sup>1</sup> Schwefel wurde z. T. als  $\text{AgCNS}$ , z. T. nach Oxydation der Substanz mit rauchender Salpetersäure als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt.

Chromoacetat löst sich zwar mit tiefblauer Farbe in Kalium- und Ammoniumrhodanidlösungen, aber weder beim Abkühlen, noch bei Zusatz von Alkohol, noch beim Ausschütteln mit Äther — der sich intensiv blau färbt — konnten kristallisierte Produkte erhalten werden. Es trat vielmehr — besonders in Gegenwart organischer Lösungsmittel — unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Verfärbung der Lösung totale Zersetzung ein. Das ist recht befremdend, da doch sonst die Natriumdoppelsalze im allgemeinen weniger leicht zu erhalten sind als Kalium- und Ammonsalze.

Anhangsweise möchte ich noch einige Worte über die Darstellung von Chromochlorid hinzufügen.

Der Weg über das Acetat, das seinerseits wieder aus der mit Zink reduzierten Chloridlösung bereitet wird, ist deswegen äußerst umständlich, weil es ganz erhebliche Mühe macht, das Acetat mit luftfreiem Wasser zinkfrei zu waschen. Jetzt, wo das nach dem GOLDSCHMIDTSchen Verfahren dargestellte Chrommetall in großer Reinheit billig käuflich zu erhalten ist, würde es am nächsten liegen, das Chlorid durch Auflösen von Chrommetall in Salzsäure zu bereiten. Das ist aber, wie DÖRING<sup>1</sup> gezeigt hat und wie ich nach eigenen Erfahrungen bestätigen kann, nicht möglich — entgegen allen älteren Angaben —, weil sich bei dem Auflösungsprozess das Chromochlorid sekundär sofort in Chromichlorid verwandelt. Dagegen kann man Chromochlorid sehr leicht durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über erbsengroße Metallstückchen erhalten. Die Temperatur ist hierbei möglichst zu steigern, nicht, wie MOISSAN angibt, auf dunkler Rotglut zu erhalten. Das so gewonnene weiße wasserfreie Chromochlorid enthält wegen seiner Schwerschmelzbarkeit, die leichtes Abfließen verhindert, meist noch zahlreiche mehr oder weniger große Metallkerne, die aber beim weiteren Verbrauch (Herstellung von neutralen Chromochloridlösungen) nichts schaden. Dieses Verfahren bietet gegenüber der Acetatmethode noch den Vorteil, daß man ein wasserfreies, dauernd haltbares Produkt erhält, während das wasserhaltige Chlorid meist nach kurzer Zeit Zersetzung erleidet.

<sup>1</sup> *Journ. prakt. Chem.* [2] **66** (1902), 65.

Berlin N, *Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium*, Mai 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1905.

## Über Silikatanalyse I.

Von

EDUARD JORDIS.

Die Analyse von Silikaten gibt, von geübter Hand ausgeführt, sehr gute und übereinstimmende Resultate, während der Anfänger gewöhnlich erhebliche Fehlbeträge bemerken muß. Daraus folgt schon, daß dabei gewisse Kunstgriffe zu beachten sind, die sich erst nach längerer Arbeit mit Sicherheit handhaben lassen und dann die vorhandenen Fehlerquellen zu umgehen gestatten. Wo diese Fehlerquellen liegen, scheint noch nicht klar erkannt zu sein, wie die Widersprüche in den analytischen Handbüchern beweisen. Da ich nun im Laufe meiner Untersuchungen über Silikate zusammen mit meinen Schülern Erfahrungen über rund 800 quantitative Analysen sammeln konnte, habe ich mein Augenmerk besonders auch diesen Umständen zugewandt. Dabei war es von besonderem Vorteil, daß immer zuerst reine Silikate mit nur 3 Bestandteilen, nämlich Wasser, Basis, Kieselsäure zur Untersuchung kamen, zu denen späterhin als 4. Bestandteil ein Alkali trat. Somit konnte die Genauigkeit an reinen Präparaten unter einfachen Verhältnissen studiert und der Einfluß von Fremdstoffen festgestellt werden.

Bekannt ist ja, daß die Filtrate eines mit Salzsäure abgerauchten Silikats stets Kieselsäure in wechselnden Mengen enthalten. Dies steht im Einklang mit meinen Feststellungen, daß Elektrolyte, besonders auch Chlor und Alkali, für Kieselsäure als „Solbildner“ wirken und davon große Mengen ins Hydrosol überzuführen vermögen. Ferner ist ja bekannt, daß bei Fällung von Aluminium, Eisen, Zink usw. aus den Filtraten stets Kieselsäure mitgerissen wird, also „durchgelaufen“ sein muß. Trotz dieser unabwendbaren Verluste stimmen aber sorgfältig ausgeführte Silikatanalysen innerhalb



sehr enger Fehlergrenzen überein und ergeben nahezu 100 %. Das deutet auf eine Fehlerkompensation hin.

Auch für diese ergeben sich Anhaltspunkte in der Beobachtung, daß Kieselsäure Chlor in glühbeständiger Form<sup>1</sup> sowohl, wie in Lösungen<sup>2</sup> festzuhalten vermag; auch Alkali läßt sich nur schwer auswaschen.<sup>3</sup>

Bei diesen Untersuchungen über Silikatanalysen suche ich nunmehr festzustellen:

1. Wie weit läßt sich im üblichen Analysengang die Genauigkeit treiben?

2. Welche Folgen haben bestimmte Abweichungen vom üblichen Analysengang? Daraus ergibt sich dann:

3. Welche Fehlerquellen liegen vor und wie lassen sie sich vermeiden?

Meine Erfahrungen beziehen sich vorerst auf reine Erdalkalisilikate, in denen Wasser, Erdalkali und Kieselsäure zu bestimmen sind. Die von mir mit E. H. KANTER kürzlich veröffentlichten<sup>3</sup> Ergebnisse der 130 von Herrn Dr. SCHAAR-ROSENBERG so vortrefflich ausgeführten Analysen beweisen, daß man bei genauer Befolgung eines bestimmten Analysenganges<sup>4</sup> ausgezeichnete Übereinstimmung erreichen kann. Hier kann man die Fehlerquellen leicht abschätzen!

Bei der Bestimmung des Glühverlustes können, wenn sorgsam gearbeitet wird, nur Wägefehler auftreten. Auch die Bestimmung des Baryts als  $\text{BaSO}_4$  und des Kalkes als  $\text{CaO}$  gestattet sehr große, die des Strontiums als  $\text{SrSO}_4$  noch erhebliche Genauigkeit. Nur die Bestimmung der Kieselsäure ist unsicher, aber auch noch relativ genau. Diese Verhältnisse müssen sich in der Summe der gefundenen Prozentzahlen widerspiegeln. Bei ausreichender Genauigkeit soll diese um 100 herum schwanken, also  $100 \pm a\%$  sein und zwar sollten die Werte  $100 + a\%$  überwiegen, da ja die Filteraschen eine zwar kleine, aber bei genauer Arbeit doch merkliche Zugabe bilden und zudem jedes Reagens aus den Vorratflaschen etwas Glasmasse herauslöst.

In Wirklichkeit zeigen nun sämtliche Analysen ohne Ausnahme negative Differenzen gegen 100 %, also  $100 - a\%$ ; daraus

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 20.

<sup>2</sup> *Z. anorg. Chem.* **44** (1905), 200—208.

<sup>3</sup> *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 418—432; **43** (1905), 48—52, 314—319.

<sup>4</sup> *Z. anorg. Chem.* **42** (1904), 420.

folgt schon, daß ein konstanter Fehler vorliegen muß und dieser liegt in der Löslichkeit der Kieselsäure, abgesehen von eventuellen Unreinheiten der Reagenzien.

Die seiner Zeit schon angegebenen nach OSTWALD-LUTHER<sup>1</sup> berechneten Fehler der Einzelanalysen und des Mittelwertes, sowie die Differenzen gegen 100 % seien hier nochmals zusammengestellt.

Nr.	Mittl. Fehler d. einzelnen Analysen %	Mittelwert und mittl. Fehler %	Diff. gegen 100 %	% <sup>*</sup> SiO <sub>2</sub>	Bemerkungen
1—12	±0.15	99.530 ± 0.043	−0.47	27	Ba-Silikate
13 u. 14	±0.03	99.860 ± 0.030	−0.14	27	
47—61	±0.04	99.879 ± 0.013	−0.12	37—77	
92—107	±0.08	99.874 ± 0.019	−0.13	78—81	

\* Vergl. weiter unten.

Die große Differenz gegen 100 % bei 1—12 rührte von einem Alkaligehalt des Baryumhydroxyds her, der späterhin beseitigt wurde. Der mittlere Fehler der einzelnen Analyse ist sehr klein, ein Beweis für die Geschicklichkeit des Analytikers; in Nr. 1—12 ist er größer, weil die Gegenwart selbst geringer Mengen Alkali das Durchlaufen von Kieselsäure stark und ungleichmäßig befördert. Die Analyse selbst darf somit alles Vertrauen verdienen. Wie aber die Differenz gegen 100 % zeigt, liegt ein deutlicher und wie die Übereinstimmung verschiedener Reihen 13 u. 14, 47—61, 92—107 ergibt, ein konstanter Fehler der Methode vor.

Dasselbe zeigen die weiteren Reihen.

Nr.	Mittl. Fehler d. einzelnen Analysen %	Mittelwert und mittl. Fehler %	Diff. gegen 100 %	% SiO <sub>2</sub>	Bemerkungen
15—24	±0.03	99.746 ± 0.010	−0.25	49	Sr-Silikate
108—119	±0.15	99.791 ± 0.046	−0.21	87—94	
27—38	±0.13	99.704 ± 0.037	−0.30	62	Ca-Silikate 62—71 Chlorhaltig (CaCl <sub>2</sub> -Versuche!)
62—71	±0.31	98.959 ± 0.099	−1.04	56—64	
72—81	±0.17	99.880 ± 0.013	−0.12	56—64	
82—91	±0.25	99.718 ± 0.078	−0.28	58—64	
120—130	±0.03	99.961 ± 0.003	−0.04	62—80	

<sup>1</sup> Phys.-chem. Messungen, 2. Aufl., 1902, S. 6 u. 7.



Auch bei den Strontiumreihen bleiben die Fehler gering und die Differenz gegen 100 % negativ; entsprechend der geringeren Genauigkeit mit der  $\text{SrSO}_4$  bestimmt werden kann, ist sie aber größer, als bei den Barytreihen.

Die Kalksilikate, welche in jeder Beziehung am schwierigsten zu behandeln sind und in ihrem Verhalten immer von den anderen abweichen, zeigen die größten Differenzen. Bei Nr. 62—71 rühren sie von wechselnden Chlorgehalten her, bei den anderen Reihen außer der letzten von der größeren Löslichkeit der Kieselsäure bei Gegenwart von Kalk und von Verunreinigungen. Wie genau man unter günstigen Umständen arbeiten kann, zeigen die letzten 10 Analysen der Quarzprodukte Nr. 120—130.

Nunmehr entsteht die Frage nach dem eigentlichen Grunde der konstanten Differenzen, wo sie nicht, wie zweimal angegeben, besonderen Umständen zuzuschreiben sind.

Die angewandte Kieselsäure hatte laut Analyse<sup>1</sup> 0.5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthalten, das natürlich in erster Linie für die Differenz in Betracht kommt. Das Eisen kann im Bodenkörper mit der Kieselsäure geblieben oder in die Mutterlauge übergegangen sein oder sich zwischen beide verteilt haben. Im ersteren Falle müßte der Analysenfehler für jedes 1 %  $\text{SiO}_2 = 0.005$  % betragen und mit der  $\text{SiO}_2$ -Menge wachsen. Daß dies nicht der Fall ist, zeigen die in Reihe 5 eingetragenen Prozente  $\text{SiO}_2$ , die im analysierten Körper gefunden wurden; des Vergleiches wegen sind die Zahlen für den Glührückstand gewählt. Wahrscheinlich findet eine gleichmäßige Verteilung statt, denn sowohl Mutterlauge, als auch Bodenkörper geben, letzterer schwächer, Eisenreaktionen und da bei allen Darstellungen stets 1.5 g  $\text{SiO}_2$  und daher auch annähernd gleiche Mengen Lauge verwendet wurden, würde ein gleichmäßiger Fehler durch das Eisen entstehen können. Ich schätze ihn auf höchstens 0.05 %.

Als weitere Fehlerquelle kommt die Löslichkeit der Kieselsäure in Betracht. Um ihren Betrag kennen zu lernen, wurden von Herrn SCHAAR-ROSENBERG bei den Analysen 13 und 14 die Filtrate vom Baryumsulfat, die ja neben Schwefelsäure usw. nur noch Alkalien und eventuell Kieselsäure enthalten sollten, in Platinschalen eingedampft und untersucht.

Die folgende Tabelle enthält das Resultat:

<sup>1</sup> l. c. 42, 418.



Nr.	Geglüht angew. g	Silikat			Sa %	Rückstand vom		davon $\text{Fe}_2\text{O}_3$	
		$\text{H}_2\text{O}$ %	BaO %	$\text{SiO}_2$ %		BaSO <sub>4</sub>	Filtrat	g	%
13	0.4650	8.83	65.63	25.37	99.83	0.0098 g	2.11 %	0.0016	0.34
14	0.5208	8.84	65.60	25.45	99.89	0.0106 g	2.04 %	0.0020	0.38

Nach dem Abdampfen und Glühen hinterblieben zuerst:

$$13: 0.0126 \text{ g} = 2.71 \%$$

$$14: 0.0140 \text{ g} = 2.69 \%$$

Frühere Erfahrungen hatten nun gelehrt, daß Kieselsäure beträchtliche Mengen Mineralsäuren in glühbeständiger Form zu binden vermag.<sup>1</sup> Daher wurde mit Wasser aufgenommen und nochmals vorsichtig abgedampft. In der Tat entwichen starke Nebel von Schwefelsäure, die erst nach dem 5. Abrauchen aufhörten. Danach wog die bei 110° C. getrocknete Substanz:

$$13: 0.0122 \text{ g} = 2.34 \%$$

$$14: 0.0104 \text{ g} = 2.24 \%$$

und erreichte nach dem Glühen den oben genannten Wert, so daß 0.6 % als Schwefelsäure entwichen sind, von der im Rückstand nicht weniger als 22 % enthalten waren. Man sieht also, wie wichtig die früher gegebene Regel ist, wo es nur angeht bei Silikatanalysen vor dem Erhitzen zuletzt einige Male mit Wasser abzurauchen.

Der eigentliche Zweck der Analyse wurde aber nicht erreicht, denn statt der an der Analyse fehlenden 0.14 % wurden je 2 % Rückstand erhalten. Man sieht hier deutlich, wie stark der Einfluß der Verunreinigungen ist, die durch das Aufschließen in Porzellanschalen, aus den heißen Waschwässern und aus den Reagenzien in die Analyse gelangen. Der Wert dieser kleinen Untersuchung liegt in der Übereinstimmung der Parallelversuche, mögen die Zahlen auch absolut genommen fehlerhaft sein, wie es die geringen Mengen mit sich bringen. Sie zeigt deutlich, daß bei Silikat-Analysen Kompensationen der Fehler eintreten, indem einerseits die Kieselsäure noch Stoffe z. B. Cl und Alkali<sup>2</sup> einschließt, mit dem Erd-

<sup>1</sup> l. c. 35 (1903), 16—22, spez. 20. W. BECKER und JULIUS MEYER geben nicht an bei ihrer Atomgewichtsbestimmung darauf geachtet zu haben. *Z. anorg. Chem.* 43 (1905), 251—266.

<sup>2</sup> JORDIS, Über Kieselsäure III. *Z. anorg. Chem.* 44 (1905), 200—208.

alkali dagegen etwas Kieselsäure niedergerissen wird, andererseits eine nicht unbedeutende Menge Kieselsäure in die Filtrate geht. Würde diese Kompensation nicht eintreten, dann müßte meiner Schätzung nach die Differenz gegen 100 % 0.4—0.8 % betragen, statt der gefundenen 0.1—0.3 %.

Es ist also in der Tat ausführbar in Fällen, wie die besprochenen, die Filtrate zu vernachlässigen. Ist dies nicht angängig, dann muß den Reagenzien genügende Sorgfalt gewidmet werden, sowohl der Salzsäure für das Abrauchen, als auch namentlich den alkalischen Lösungen. Sie alle müssen in Flaschen aus widerstandsfähigem Glase aufbewahrt werden. Bei genauen Arbeiten wird es sich empfehlen, lieber frisch mit neudestilliertem Wasser angesetzte Lösungen zu benutzen und nicht solche, die längere Zeit in Gläsern standen. Auch wird man Porzellanschalen beim Abrauchen vermeiden und Platinschalen benutzen müssen. Wesentlich ist es, die Kieselsäure auf einen möglichen Gehalt an größeren Mengen von Mineralsäuren zu prüfen.

Unaufgeklärt ist vorerst die Rolle des Eisens. Das Studium der Metallsilikate, welches Herr W. HENNIS zurzeit betreibt, wird darüber näheres ergeben.

Großen Einfluß besitzen Alkalien auf die Ergebnisse, da sie die Kieselsäure in großen Mengen (10 % und mehr) löslich machen. Davon wird die nächste Mitteilung handeln.

Hier sei nur noch erwähnt, daß die Meinung des Herrn F. KEHRMANN<sup>1</sup> Kieselsäure sei im Moment ihrer Abscheidung aus Silikaten flüchtig, in den von ihm mitgeteilten Analysen des Herrn FLÜRSCHHEIM keine hinreichende Begründung findet. In 6 Versuchen bemerkte dieser Verluste von: 1.59—0.95—1.08—0.53—1.02—1.10 %  $\text{SiO}_2$ , als er abgewogene Mengen  $\text{SiO}_2$  nach dem Schmelzen mit  $\text{NaKCO}_3$  durch Salzsäure wieder abschied. „Im Filtrat und Waschwasser liefs sich bei keinem der Versuche nach Eindampfen und Aufnehmen mit wenig Wasser  $\text{SiO}_2$  in wägbarer Menge nachweisen.“ Das ist unbedingt ein Irrtum, der schon allein einen Teil der Differenzen erklärt. Der Rest ist in Fehlern bei der Manipulation begründet, wie außer den vorhandenen Erfahrungen noch besondere Versuche beweisen. Auch diese wird der nächste Bericht enthalten.

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* 39 (1904), 105—107.

*Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Mai 1905.



## Über die alkalischen Kobaltoxydullösungen.

Von

C. TUBANDT.

Kobaltoxydul löst sich bekanntlich in konzentrierter Kali- oder Natronlauge zu einer tiefblauen Flüssigkeit; die Menge des sich lösenden Oxyduls wächst mit der Konzentration und Temperatur der Laugen. Nach dem Vorgange von CL. WINKLER und einigen älteren Autoren hielt man diese blauen Flüssigkeiten vielfach für Lösungen von kobaltsaurem Alkali ( $K_2CoO_4$ ),<sup>1</sup> bis ED. DONATH<sup>2</sup> endgültig durch Analyse feststellte, daß in ihnen das Kobalt nicht in einer höheren Oxydationsstufe, sondern als Oxydul enthalten ist.

Die blauen Lösungen werden erhalten,<sup>2</sup> wenn man das durch Alkali aus Kobaltsalzlösungen ausgeschiedene Hydroxydul mit konzentrierten Alkalilaugen behandelt, oder wenn man Kobaltschwamm mit solchen Laugen auskocht. Letztgenannte Darstellungsweise wird dadurch bedingt, daß der auf gewöhnlichem Wege erhaltene Kobaltschwamm stets oxydulhaltig ist; nur dieses Oxydul geht in Lösung; oxydfreier Kobaltschwamm, wie ich ihn durch Elektrolyse der alkalischen Kobaltlösungen erhielt, gibt bei Luftabschluß mit Laugen keine Spur einer Blaufärbung.

Metallisches Kobalt wird von Kali- oder Natronlauge allein nicht angegriffen, weder in der Kälte noch beim Erhitzen; setzt man es jedoch als Anode der Wirkung des elektrischen Stromes aus, so geht es in den Laugen unter geeigneten Umständen sehr leicht in seiner niedrigsten Oxydationsstufe in Lösung.

Bei meinen Versuchen benutzte ich als Anode ein Blech von ziemlich reinem Kobalt. Da bei ungeschiedenem Zellraum ein großer

<sup>1</sup> Literatur vergl. HÜTTNER, *Z. anorg. Chem.* 27, 82.

<sup>2</sup> *Monatshefte* 14, 93.



Teil des gelösten Kobalts an der Kathode wieder ausgeschieden wird, wurde eine Asbestzelle als Diaphragma eingeführt. Andauernde Auflösung der Kobaltanode findet nur bei niedrigen Stromdichten statt, am günstigsten sind Dichten bis etwa 0.2 Amp./qdm. Dabei vollzieht sich die Auflösung ohne Sauerstoffentwicklung, das Metall bleibt vollkommen blank. Bei Stromdichten oberhalb dieses Wertes beobachtet man nach wenigen Minuten ein plötzliches Ansteigen der Badspannung, die Anode bedeckt sich alsbald bei reichlicher Sauerstoffentwicklung mit einer anfangs in den schönsten Farben dünner Blättchen schillernden, allmählich schwarz werdenden Oxydschicht und ist nach kurzer Zeit vollkommen unlöslich. Bei hohen Stromdichten überzieht sich die Anode gleich nach Stromschluß mit einer dünnen unlöslichen dunklen Oxydschicht oder bleibt auch ganz blank, ohne daß Auflösung eintritt. Erhitzt man die Lauge während des Stromdurchganges zum Sieden, so löst sich das Kobalt noch bei wesentlich höheren Stromdichten in merklichen Mengen auf, während umgekehrt bei Erniedrigung der Temperatur unter 0° selbst bei den niedrigsten Stromdichten keine Auflösung stattfindet.

Mit abnehmender Konzentration der Laugen geht auch die Auflösungsfähigkeit der Kobaltanode zurück; bei Siedehitze und sehr niedrigen Stromdichten geht noch in 10 % igen Laugen<sup>1</sup> Kobalt in merklichen Mengen in Lösung, unterhalb dieser Konzentration wird die Kobaltanode jedoch auch bei hoher Temperatur der Laugen bald fast völlig unlöslich.

Die Auflösung einer Kobaltanode in Alkalilaugen vollzieht sich demnach am leichtesten bei niedrigen Stromdichten und möglichst hoher Konzentration und Temperatur des Elektrolyten, bei gewöhnlicher Temperatur und hohen Stromdichten dagegen kann die Kobaltanode fast als unangreifbar angesehen werden.<sup>2</sup>

Die durch direkte Auflösung einer Kobaltanode erhaltenen blauen Lösungen besitzen keine oxydierenden Eigenschaften, in ihrem Verhalten gleichen sie vollkommen den auf anderem Wege dargestellten Kobaltoxydullösungen.<sup>3</sup> Um ihre Zusammensetzung außer allen Zweifel zu stellen, wurden einige quantitative Versuche

<sup>1</sup> Auch diese Lösungen von Kobaltoxydul in verdünnteren Laugen sind noch ziemlich intensiv blau gefärbt, sie behielten bei sorgfältigem Luftabschluß diese Farbe fast 2 Monate lang. Kobaltoxydul ist also auch in verdünnteren Laugen noch immer merklich löslich.

<sup>2</sup> Vergl. POGGENDORFF, *Pogg. Ann.* 54, 372.

<sup>3</sup> Vergl. DONATH, *Monatshefte* 14, 93; *Zeitschr. analyt. Chem.* 40, 137.

ausgeführt, indem neben die Zelle ein Kupfervoltameter in den Stromkreis eingeschaltet wurde. Der Vergleich der aus dem Gewichtsverluste der Anode bestimmten Menge des aufgelösten Kobalts mit dem gleichzeitig ausgeschieden Kupfer ergab, daß das Kobalt in den Laugen quantitativ als Oxydul in Lösung gegangen war.

Nr.	Temp. in °	Strom- dichte	Dauer in Min.	Ausge- scheiden. Cu in g	Aufgelöstes Kobalt	
					gefunden in g	als Äqu. für Cu berechnet
1	85—90	0.1	60	0.0852	0.0785	0.0790
2	100	0.15	210	0.1530	0.1417	0.1419

Das Kobalt löst sich in Alkalilaugen als Anode also nur in seiner niedrigsten Oxydationsstufe; alle Versuche, zu einer höheren Verbindungsstufe des Kobalts zu gelangen, blieben erfolglos.

Bezüglich der Löslichkeit des Kobaltoxyduls in konzentrierten Laugen sei hier erwähnt, daß ich auf dem angegebenen Wege mit Leichtigkeit Lösungen erhielt, die nach dem Filtrieren durch Asbest in 100 ccm 50 % iger Kalilauge 0.308 g Co enthielten; dabei war die Grenze der Löslichkeit noch keineswegs erreicht. Das Kobaltoxydul ist also, wie schon DONATH,<sup>1</sup> der auf rein chemischem Wege Lösungen mit einem Kobaltgehalte von 0.2695 g in 100 ccm darstellte, hervorhebt, in konzentrierten Laugen in ziemlich erheblichen Mengen löslich. Gegenüber anderweitigen Angaben fand ich, daß diese blauen Lösungen bei sorgfältigem Luftabschluß eine bemerkenswerte Beständigkeit besitzen; einige Lösungen hatten nach sechsmonatigem Stehen noch bei weitem nicht alles Kobaltoxydul ausgeschieden.

Elektrolysiert man die blauen Lösungen zwischen unlöslichen Elektroden, so wird ein Teil des Kobalts an der Kathode als schwammiges Metall, ein anderer als Oxyd an der Anode niedergeschlagen, der größte Teil bleibt im Elektrolyten nach der Oxydation durch den an der Anode entwickelten Sauerstoff in braunen Flocken suspendiert; bei Anwendung eines Diaphragmas wird an der Anode ein blauschwarzes Oxyd erhalten. Nach CARNOT<sup>2</sup> kommt den braunen Oxyden die Zusammensetzung  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  zu, während die blauschwarzen immer eine Menge Sauerstoff enthalten, die

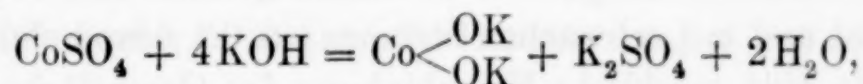
<sup>1</sup> *Zeitschr. analyt. Chem.* **40**, 136, Anm. 3.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* **108**, 610.

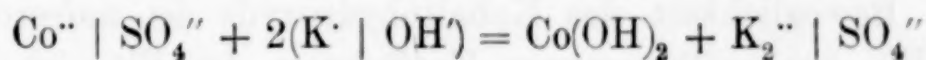


größer ist, als dem Sesquioxyd entspricht. Diese Angabe fand ich durch einige Analysen jener Oxyde bestätigt. Der Überschufs der schwarzen Oxydschichten an Sauerstoff war freilich nur unbeträchtlich, er entsprach dem Verhältnis  $\text{Co}_{10}\text{O}_{16}$ .

Es liegt nahe anzunehmen, dafs es sich bei den alkalischen Kobaltoxydullösungen um salzartige Verbindungen handelt, in denen das Kobalhydroxydul die Rolle einer schwachen Säure spielt. Das tut auch DONATH,<sup>1</sup> indem er eine nichtdissoziierte Verbindung  $\text{Co} \begin{smallmatrix} \text{OK} \\ \text{OK} \end{smallmatrix}$  annimmt, welche sich nur in konzentrierten Laugen aus Kobaltsalzen bildet, gemäß der Gleichung



während verdünnte Laugen, welche keine blauen Lösungen entstehen lassen, nach dem Schema



wirken unter Abscheidung des Kobalhydroxyduls.

Nun fand ich aber, wie oben erwähnt, dafs auf elektrolytischem Wege auch mit verdünnteren 10 % igen Laugen alkalische Lösungen von Kobaltoxydul erhalten werden können, die sich längere Zeit unverändert erhalten und das Hydroxydul erst nach 2 Monaten völlig abgeschieden hatten. Dies sowie die bei der Darstellung gemachte Beobachtung, dafs das Kobalhydroxydul durch Elektrolyse ausgeflockt wird, liefsen die Vermutung berechtigt erscheinen, dafs das Kobalhydroxydul nicht als lösliches „Kobaltit“, sondern, ähnlich wie es HANTZSCH<sup>2</sup> und RUBENBAUER für das Zink- und Berylliumhydroxyd, HERZ<sup>3</sup> und FISCHER für das Chromhydroxyd nachgewiesen haben, in den alkalischen Lösungen sich als Kolloid vorfindet. Diese Annahme konnte aufer durch die beobachtete elektrolytische Ausflockung noch durch folgende Versuche gestützt werden.

Ich brachte die blauen Lösungen in Laugen verschiedener Konzentration in das mit Pergament verschlossene innere Gefäß eines Dialysators, das äußere Gefäß enthielt Lauge der nämlichen Konzentration. Bei sämtlichen Versuchen hatte während 40 Stunden keine Diffusion stattgefunden; später nachweisbare Spuren von

<sup>1</sup> l. c.

<sup>2</sup> Z. anorg. Chem. 30, 289. 331.

<sup>3</sup> Z. anorg. Chem. 31, 352.



Kobalt im äußeren Dialysatorgefäß müssen auf Undichtigkeiten der Membran zurückgeführt werden.

Bei sorgfältigem Luftabschluß scheidet sich aus den blauen Lösungen, namentlich bei Anwendung von Laugen hoher Konzentration, das Kobalthydroxydul nur sehr langsam aus. Elektrolyte sind auf die Ausfällbarkeit des Hydroxyduls ohne erheblichen Einfluß, ein solcher ist für Suspensionen in so konzentrierten Laugen auch wohl kaum zu erwarten. Schütteln mit Baryumsulfat führt dagegen nach kurzer Zeit zu einer vollständigen Ausscheidung des Hydroxyduls.

Zur Bestimmung der Wanderungsrichtung des Kobaltohydroxyds wurden die blauen Flüssigkeiten in einem U-Rohr mit reiner Lauge überschichtet und mit schwachen Strömen (ca. 0.1 Amp.) elektrolysiert. Dabei wurde eine merkliche Verschiebung der Grenzflächen während mehreren Stunden nicht beobachtet. Allmählich nahm dann aber die reine Lauge im Kathodenschenkel eine schwache blaue Farbe an. Die Beweglichkeit des Kobaltohydroxyds ist außerordentlich gering. Bis zur vollkommenen Entfärbung der Flüssigkeit waren etwa 36 Stunden erforderlich. Dann erst war die Gesamtmenge des Kobalts an der Kathode abgeschieden, im Anodenraum befanden sich nur geringe Spuren als schwarzes Oxyd, die durch Diffusion in die Nähe der Anode gelangt sein mochten; die Anode selbst war vollkommen blank. Das Kobaltoxydul wandert in ätzalkalischer Lösung also zur Kathode.

#### Glyzerin-alkalische Kobaltoxydullösungen.

Ebensowenig wie das Kobaltoxydul sich in den reinen Alkalilaugen in echter Lösung befindet, ist dies bei den blauen alkalischen Kobaltoxydulglyzeratlösungen der Fall, die man beim Versetzen der rein alkalischen Lösungen mit Glyzerin erhält. Auch diese Glyzerate befinden sich, wie aus ihrem Verhalten bei der Elektrolyse, beim Schütteln mit Baryumsulfat und bei der Dialyse hervorgeht, in kolloidalem Zustande in den Lösungen. Dasselbe gilt von den grünen Kobaltglyzeratlösungen, die sich aus den blauen glyzerin-alkalischen Oxydullösungen beim Durchleiten von Luft, schneller bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bilden.<sup>1</sup>

Elektrolysiert man die glyzerinhaltigen Lösungen mit schwachen Strömen, so erhält man, wie aus den entsprechenden weinsäure-

<sup>1</sup> Vergl. DONATH l. c.

haltigen<sup>1</sup> an der Anode festhaftende Niederschläge von Oxydhydrat, stärkere Ströme führen zu sauerstoffärmeren Produkten. Kobaltoxyd wird durch Glyzerin nicht reduziert,<sup>2</sup> wohl aber durch die bei der Elektrolyse sich bildenden Zersetzungsprodukte desselben. Deshalb sind auch die sonst schon beim Stehen an der Luft aus den blauen sich bildenden grünen Glyzeratlösungen durch Elektrolyse nicht zu erhalten, deshalb auch entstehen aus den grünen Kobaltlösungen beim Erhitzen, wobei das Glyzerin gleichfalls durch die Lauge zersetzt wird, sofort wieder die blauen Kobaltlösungen.

<sup>1</sup> Vergl. WERNICKE, *Pogg. Ann.* **144**, 122.

<sup>2</sup> Vergl. BULLNHEIMER, *Centrbl.* **1897 I**, 522.

*Halle, Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. Mai 1905.

## Spektrographische Untersuchungen über die Urbain-Lacombesche Methode zur Trennung von Samarium, Europium und Gadolinium.

Von

G. EBERHARD.

Die Trennung des Samarium vom Gadolinium war bisher mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden, die sich aber noch bedeutend steigerten, wenn man die minimale Menge des zwischen jenen beiden Elementen liegenden Europium gewinnen, oder jene von diesem rein erhalten wollte. Selbst DEMARÇAY, ein Meister der Fraktionierungskunst, brauchte unter „günstigen Bedingungen“ 8—10 Fraktionen zur Scheidung des Samarium vom Europium und wiederum 12 Fraktionen, um Europium vom Gadolinium zu trennen,<sup>1</sup> ohne indessen ein von Samarium freies Europium zu erhalten, wie aus den Spektraluntersuchungen von EXNER und HASCHEK<sup>2</sup> folgt. Man kann sich vorstellen, welche beträchtlichen Mengen Material, besonders des so spärlich vorkommenden Europium (URBAIN teilt mit, daß Monazitsand nur 0.002 % davon enthält)<sup>3</sup> sich in den Zwischenfraktionen anhäufen mußten, und es ist zu bewundern, daß DEMARÇAY trotzdem diese Elemente in verhältnismäßig recht reinem Zustande gewinnen konnte.

Bei dieser Sachlage erregte es daher großes Interesse, als die Herren URBAIN und LACOMBE ankündigten, daß sie ein Verfahren, gefunden hätten, welches eine beinahe quantitative Trennung des Samarium vom Europium ermögliche.<sup>4</sup> Der Grundgedanke der

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 130 (1900), 1019.

<sup>2</sup> Wellenlängen-Tabellen der Bogenspektren, S. 35.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 138 (1904), 626.

<sup>4</sup> *Compt. rend.* 137 (1903), 792.



Methode dieser Herren besteht in der überaus glücklichen und im Gebiete der seltenen Erden neuen Anwendung der Tatsache, daß ein Element, welches nicht der Gruppe der seltenen Erden angehört und daher leicht von diesen zu trennen ist, welches aber mit den Salzen der seltenen Erden isomorphe Salze bildet, sich bei gemeinschaftlicher fraktionierter Kristallisation zwischen Glieder jener Gruppe einschiebt, falls die Löslichkeit des betreffenden Salzes zwischen den Löslichkeiten der entsprechenden Salze jener seltenen Erden liegt. Nun war aus den Untersuchungen von BODMAN<sup>1</sup> bekannt, daß das Nitrat des Wismut den Nitraten der seltenen Erden isomorph ist, außerdem fanden die Herren URBAIN und LACOMBE, daß auch das Doppelnitrat des Wismut mit dem Magnesium vom Typus  $3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  mit den Magnesiumdoppelnitraten der seltenen Erden isomorph ist<sup>2</sup>, und daß sich bei einer Fraktionierung der Magnesiumdoppelnitrate der Roherden des Samarium und Gadolinium unter Zusatz einer geeigneten Menge des Magnesium-Wismutdoppelnitrats, das Wismut zwischen Samarium und Europium einschiebt, so daß eine nahezu quantitative Trennung dieser beiden Elemente ermöglicht wird.<sup>3</sup> Hierdurch mußte also die Anzahl der Zwischenfraktionen verringert werden und URBAIN teilte in seiner Note über das Europium<sup>4</sup> mit, daß er die Anzahl der Mittelfraktionen, die durch Kristallisation nicht weiter trennbar sind, auf drei reduzieren konnte, während DEMARÇAY die oben angegebene große Zahl brauchte.

Der chemische Nachweis der großen Wirksamkeit dieser neuen Methode ist den Herren URBAIN und LACOMBE einmal dadurch gelungen, daß sie sowohl reines Europium, als auch reines Samarium<sup>5</sup> herstellen konnten, (das Atomgewicht der verschiedenen Fraktionen beider Elemente erwies sich nämlich als völlig konstant,) dann aber auch dadurch, daß sie eine zweite Trennung in dieser Gruppe der seltenen Erden ausführen konnten. Aus den Untersuchungen DEMARÇAYS war bekannt, daß die Nitrats der seltenen Erden vom Lanthan an immer weniger löslich in Salpetersäure werden, bis die Löslichkeit beim Gadolinium ein Minimum erreicht, um dann wieder zuzunehmen. Es mußte sich das Wismut bei gemeinsamer Frak-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **27** (1901), 259.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* **137** (1903), 568.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* **138** (1904), 84.

<sup>4</sup> *Compt. rend.* **138** (1904), 627.

<sup>5</sup> *Compt. rend.* **138** (1904), 1166.

tionierung also auch noch an einer zweiten Stelle, hinter dem Gadolinium einschieben. In der Tat gelang es, auch dieses nachzuweisen.<sup>1</sup>

Obwohl es also vom chemischen Standpunkt erwiesen war, daß diese neue Methode sehr wirkungsvoll ist, schien es doch von Wert, die so hergestellten Präparate einer anderen, äufsert feinen Prüfung zu unterwerfen, der mit dem Spektrographen.

Herr URBAIN schickte mir zu diesem Zwecke von seiner ersten großen Fraktionierung (Sa I) die Fraktionen: 4 (Sa), 15 u. 16, 17 (Eu), 20, 21, 22, 23 (Gd) und forderte mich auf, die Prüfung dieser Präparate mit Hilfe des Spektroskops vorzunehmen, was ich um so lieber tat, als gewisse seltene Erden für die Astrophysik von großem Interesse sind, und es mir andererseits überhaupt wünschenswert erscheint, daß der Spektroskopiker den Chemiker bei der Reindarstellung dieser so schwierig zu trennenden Elemente unterstützt; denn erst wenn diese gelungen ist, wird ein eingehendes und sicheres Studium der Spektren dieser Elemente, sowie der Veränderung der Spektren durch Änderungen in den Leuchtbedingungen möglich werden.

Eine kurze Beschreibung des zu diesen Untersuchungen benutzten Konkavgitterspektrographen des Kgl. Astrophysikalischen Observatoriums, sowie der befolgten Arbeitsweise habe ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft<sup>2</sup> gegeben und ich brauche hier nur wenige Worte über den Gang der Untersuchung selbst zu sagen.

Die Herren EXNER und HASCHEK haben zur Aufstellung ihrer Wellenlängentabellen teils sehr reine, teils genügend reine Präparate von Ce, La, Pr, Nd, Sa, Gd, Eu gehabt, so daß man sicher sein konnte, daß die in diesen Tabellen gegebenen Hauptlinien wirklich dem betreffenden Elemente angehören. Ich habe daher mit Hilfe dieser Tabellen nachsuchen können, ob die stärksten Linien dieser Elemente in meinen Aufnahmen der URBAINschen Präparate vorhanden sind. Weiterhin aber habe ich auch eigene Aufnahmen mehrerer von den verschiedensten Seiten mir zur Verfügung gestellter Präparate mit jenen der Präparate von URBAIN verglichen. Letzteres war für die auf das Gadolinium folgenden Elemente direkt nötig, da das Holmium der Herren EXNER und HASCHEK offenbar eine Mischung von mehreren Elementen (Gadolinium, Z $\delta$ , Dysprosium, Holmium, Erbium, Yttrium) gewesen ist. Ich komme auf diesen

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 139 (1904), 736.

<sup>2</sup> 38, 826.



Punkt noch bei der nun folgenden Besprechung der Resultate, welche die einzelnen URBAINSchen Präparate gaben, ausführlicher zurück. Die von mir befolgte Methode der Untersuchung halte ich für sicherer als die, welche darin besteht, daß man alle vorhandenen Linien mißt und nachträglich identifiziert, da bei so reinen Präparaten, wie es die von URBAIN waren, die Linien der Verunreinigungen meist so schwach sind, daß man sie nur auffinden kann, wenn man ihren Ort im Voraus kennt, sonst sie zum Teil aber beim Durchmessen der ganzen Spektren leicht übersieht.

Sämtliche Präparate erwiesen sich als frei von Mg, Bi, Pt; in in Fraktion 15 u. 16 war dagegen eine Spur Ca vorhanden. Ebenso wenig konnten Ce, La, Pr aufgefunden werden, obwohl der Nachweis von La z. B. infolge der sehr starken Linien dieses Elementes selbst bei Vorhandensein minimaler Mengen leicht ist. Dies Resultat war übrigens vorauszusehen, da es vom chemischen Standpunkt kaum denkbar ist, daß jene Ceriterden sich noch in diesen äußerst weit abliegenden Fraktionen hätten finden können.

Nach diesen für alle Präparate geltenden Bemerkungen wende ich mich zu der Besprechung der einzelnen.

Sa-Fraktion 4: Zunächst war diese Fraktion auf das Vorhandensein von Nd zu prüfen und ich habe daher nach folgenden starken Nd-Linien gesucht:

4247.54 (10)	4325.94 (15)	4351.48 (10)	4385.88 (8)	4451.80 (10)
4303.78 (20)	4328.11 (6)	4358.37 (10)	4401.02 (8)	4463.20 (10)
4314.62 (10)	4338.90 (6)	4366.52 (4)	4446.61 (10)	

Die Wellenlängen und die in Klammern beigefügten Intensitäten sind die der Tabellen von EXNER und HASCHEK. Mit Ausnahme der Linie 4325.94 (15) war keine derselben auffindbar, auch die schon bei geringem Nd-Gehalt leicht wahrnehmbare, stärkste Nd-Linie 4303.78, welche sich z. B. in nahezu allen Pr-Präparaten zeigt, fehlte gänzlich, selbst als ich eine Aufnahme machte, bei der eine sehr erhebliche Menge des Sa 4 verdampft worden war. Auch auf einer dritten Aufnahme, in welcher neben das Spektrum des Sa 4 das eines äußerst reinen Nd-Präparats von LACOMBE (mittels des Mn-Doppelnitratprozesses gewonnen),<sup>1</sup> aufphotographiert war, fehlte die Linie 4303.78, während die Linie 4325.94 sichtbar war. Dasselbe

<sup>1</sup> *Bull. Soc. Chim. Paris* 31 (1904), 569.



Verhalten zeigte die Fraktion Sa 15 u. 16. Eine Verwechslung mit der starken Gd-Linie 4325.83 (10) war völlig ausgeschlossen, da die Messungen auf nicht mehr als 0.03 AE. unsicher sind. Zum Glück besaß ich in 3 Sa-Fraktionen von BETTENDORF, die mir Herr Prof. RIMBACH in Bonn freundlichst zur Verfügung gestellt hatte, die Möglichkeit, das Verhalten dieser beiden Nd-Linien zu studieren. Aus diesen Fraktionen ging klar hervor, daß beide Linien mit dem Abnehmen des Nd-Gehaltes im Sa in gleicher Weise schwächer werden, so daß es ausgeschlossen ist, daß die stärkere verschwinden kann, während die zweite noch vorhanden ist. Die Linie 4325.94 in Sa 4 gehört somit nicht dem Nd an, sondern ist identisch mit der starken Fe-Linie 4325.97, welche ebenso wie einige weitere starke Fe-Linien ihr Entstehen dem Fe-Gehalte der Bogenkohlen verdankte. Nach Abschluß dieser Untersuchungen hat mir Herr URBAIN noch die Fraktionen 2, 3, 7, 10 geschickt, welche meinen Schluß auf völlige Abwesenheit von Nd in Sa 4 bestätigten.

Von weiteren Verunreinigungen kam zunächst Eu in Betracht. Die 9 stärksten Linien dieses Elementes fehlten gänzlich, obwohl diese wegen ihrer enormen Helligkeit einen überaus empfindlichen Nachweis für Eu geben. Dieses Element ist z. B. durch spektrophische Aufnahmen noch in cerfreien Monazitroxyden (von Dr. DROSSBACH, Freiberg i. S.) leicht nachweisbar.

Die Gd-Linien:

3545.94 (10)	3768.60 (20)	4262.24 (10)
3549.52 (10)	4130.59 (15)	4325.83 (10)
3585.12 (10)	4251.90 (10)	

konnte ich in Sa 4 weder durch Messung, noch durch direkte Vergleichung mit dem daneben photographierten Gd-Spektrum auffinden.

Die Y-Linien 3788.88(30), 4177.74(30), 4398.25(20) fehlten sicher, die stärkste Y-Linie 4375.12 koinzidiert fast genau mit der Sa-Linie 4375.15 (3), war daher leider nicht verwendbar.

Die Yb-Linien 3694.37 (200) und 3988.16 (500) waren sicher nicht vorhanden, ebensowenig die Sc-Linie 4247.02 (50).

Auf Grund dieser Resultate muß das Sa 4 von URBAIN als völlig rein bezeichnet werden.

Sa-Fraktion 15 u. 16. Die Untersuchung dieses Präparates ist so vorgenommen worden, daß auf denselben Films Sa 4 und

Sa 15 u. 16 nebeneinander photographiert wurden, und dann die Strecke von  $\lambda$  3000 bis  $\lambda$  4600 beider Spektren miteinander verglichen wurde. Die Spektren erwiesen sich als identisch, so daß also Sa durch den Prozeß URBAIN-LACOMBE nicht zerlegt wird, falls es überhaupt nicht einheitlich sein sollte. Vergleichen mit dem BETTENDORFFSchen Sa, das auf völlig andere Weise hergestellt ist,<sup>1</sup> sowie mit einem sehr reinen Sa von Dr. DROSSBACH (Mg-Nitratprozeß) und einem anderen Samariumpräparat DROSSBACHS („Sa, schwerstlösliche Fraktion“) ergaben ebenfalls keinerlei Anzeichen einer Zerlegbarkeit dieses Elementes. Das BETTENDORFFsche Präparat stammt übrigens außerdem nicht aus Monazit, sondern aus Orthit.<sup>2</sup>

Die einzigen Abweichungen der Fraktionen Sa 4 und Sa 15 und 16 bestanden nur in dem stärkeren Auftreten der Ca-Linien, sowie in dem Auftreten der 4 stärksten Eu-Linien (äußerst schwach). Da nun die Fraktion 17 schon reines Eu ist, in welchem nur die allerstärksten Sa-Linien überaus schwach sichtbar sind (Eu 17 ist also in dieser Beziehung bedeutend reiner als DEMARÇAYS reines Eu, in welchem EXNER und HASCHECK eine größere Zahl von Sa-Linien fanden), so kann in der Tat die Trennung des Sa von Eu durch die Methode von URBAIN-LACOMBE als quantitativ angesehen werden, ein Fall, der in der Chemie der seltenen Erden nicht häufig ist. Eine nähere Mitteilung über die Fraktion 17 behalte ich mir für später vor.

In den nun folgenden Fraktionen 20, 21, 22, 23 ist ein sehr rasches Abnehmen der Eu-Linien zu beobachten. In 20 sind sie noch stark, in 21 schon schwach, in 23 kaum mehr auffindbar, so daß der Prozentgehalt dieser Fraktion an Eu bedeutend geringer als in den Monazitrohoxyden sein muß. Die Trennung des Eu vom Gd verläuft also verhältnismäßig sehr schnell. Da die Fraktion 23 mit absolut weißem Oxyd nahezu reines Gd sein mußte, habe ich sie genauer auf Verunreinigungen geprüft. Die Anwesenheit der 4 stärksten Eu-Linien in ihr ist bereits erwähnt, es war nun von Interesse, ob noch Spuren von Sa darin nachweisbar waren. Die Sa-Linien: 4309.13 (8), 4319.12 (10), 4329.20 (10), 4424.55 (20) fehlten bestimmt, dagegen waren Andeutungen einer Linie vorhanden, welche mit der Sa-Linie 4434.52 (20) identisch sein konnte.

<sup>1</sup> *Lieb. Ann.* 263, 164.

<sup>2</sup> Das BETTENDORFFsche Samarium enthält neben viel Gd auch Eu, Y und eine Spur Nd.



Ich habe daher das Verhalten dieser Linie und der gleich starken 4424.55 (20) in den verschiedenen Fraktionen studiert.

In 15 u. 16 hatten beide Linien dieselbe Intensität; in 17 war 4434.52 schwächer, als die andere; in 20 war sie sehr schwach, und schwächer als in 21, 22, 23, so daß also ihre Intensität wuchs, je weiter die Fraktionen von Sa ablagen. In den Fraktionen 20, 21, 22, 23 fehlte weiterhin die Linie 4424.55 gänzlich. Wenn es nun ohnehin als sehr bedenklich angesehen werden muß, in so äußerst linienreichen Spektren, wie es die vorliegenden sind, aus dem Auftreten einer einzigen Linie eines Elementes auf das Vorhandensein desselben zu schließen, so scheint mir das soeben beschriebene Verhalten der Linie 4434.52 es noch weniger zu gestatten, ihr Auftreten dem Vorhandensein von Sa zuzuschreiben. Übrigens ist es durchaus kein seltener Fall, daß zwei Elemente dieser Gruppe Linien besitzen, deren Wellenlängen nahezu genau oder sogar ganz genau dieselben sind. Ich halte daher die Fraktion 23 für frei von Sa.

Mit noch größerer Sicherheit kann man diese Fraktion als frei von Yb [Linien 3694.37 (200) und 3988.16 (500)] und von Sc [Linien 4247.02 (50), 4314.31 (30), 4320.98 (20), 4325.22 (20), 4374.69 (20)] bezeichnet werden, was um so weniger auffallend ist, als Monazit-sand nur äußerst geringe Mengen Yb hat und Sc bisher überhaupt noch nicht in ihm gefunden worden ist. Dagegen liefs sich in Fraktion 23 mittels der Linie 4375.12 (50) Y nachweisen, aber jedenfalls kann diese Verunreinigung nur gering sein, da andere starke Y-Linien, z. B. 4398.25 (20) schon nicht mehr sichtbar waren.

Ein Aufsuchen der anderen, zwischen Gd und Yb liegenden Elemente (Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium usw.) in Fraktion 23 war nicht möglich, da diese Elemente noch nicht in solcher Reinheit hergestellt sind, daß man ihre Spektren mit einiger Sicherheit kennt. Um aber ein Urteil zu gewinnen, ob das freilich rein weiße Gadoliniumoxyd der Fraktion 23 doch noch mit den farbigen Yttererden infiziert sein könne, habe ich neben das Spektrum dieser Fraktion das Spektrum eines Gadoliniumpräparates photographiert, welches ein hellorangegelbes Oxyd besaß. Dieses Präparat stammt von DROSSBACH, welcher kurz vor seinem Tode es unternommen hatte, aus sehr großen Mengen von Rohoxyden des Sa und Gd nach seinen Methoden die reinen Elemente herzustellen. Leider war es ihm nicht vergönnt gewesen, diese Arbeit zu Ende zu führen und so ist sein Gd zwar von Sa frei, aber, wie die Farbe beweist, noch mit ziemlich großen Mengen der farbigen Yttererden verun-



reinigt. Gerade dieser Umstand kam mir nun zu statten. Es zeigte sich nämlich, daß einige schwache Linien der Fraktion 23 in dem DROSSBACHSchen Gd erheblich viel stärker enthalten waren, während die eigentlichen Gd-Linien beider Präparate die gleiche Intensität besaßen. Somit kann es keinem Zweifel unterliegen, daß beide Präparate, außer dem Gd, noch zum mindesten ein gemeinsames Element besitzen; dessen Linien sich zum Teil übrigens, wenn auch schwach, in dem „Ho“ von EXNER und HASCHEK auffinden, nicht aber dem Elemente  $X_3$  dieser Autoren angehören.

Ein näheres Eingehen auf dieses interessante Ergebnis ist zurzeit nicht möglich, da es Dr. URBAIN gelungen ist, ein auf das Gd folgendes Element ( $Z\delta?$ ) mit farbigem Oxyd<sup>1</sup> darzustellen, und man zuerst das Spektrum desselben kennen muß, da wahrscheinlich gerade dieses Element das Gd verunreinigt. Weiterhin muß auch noch die spektrographische Untersuchung einiger Gd-Präparate, die mir Dr. URBAIN kürzlich aus einer nach neuer Methode durchgeführten, sehr umfangreichen Gd-Fraktionierung<sup>2</sup> schickte, vorgenommen werden.

Es ist übrigens anzunehmen, daß alle bisher hergestellten Gd-Präparate mit dieser Verunreinigung behaftet waren, zumal jene, deren Oxyd als schwach gelbstichig beschrieben worden ist.

Das Resultat dieser Untersuchung läßt sich in folgende Sätze zusammenfassen: Die spektrographische Untersuchung ergab:

1. Die Methode von URBAIN-LACOMBE gestattet eine quantitative Scheidung des Sa vom Eu und ist somit sehr geeignet zur Herstellung von Eu-freiem Sa, Sa-freien Gd und besonders von reinem Eu.

2. Die Methode von URBAIN-LACOMBE führt keine Spaltung des Sa in Komponenten herbei, falls eine solche möglich sein sollte.

3. Das Atomgewicht des Sa, welches URBAIN<sup>3</sup> zu 150.34 ( $O = 16$ ) angibt, ist als richtig anzusehen, da das von ihm zu dieser Bestimmung benutzte Material spektroskopisch rein war.

4. Das Atomgewicht allein kann nicht als Kriterium für die Reinheit eines Sa-Präparates angesehen werden, da das Sa von BETTENDORFF mit einem Atomgewicht von 150.1 stark mit Gd und schwächer mit Nd, Eu, Y verunreinigt war.

<sup>1</sup> *Compt. rend.* 139 (1904), 736.

<sup>2</sup> *Compt. rend.* 140 (1905), 583.

<sup>3</sup> *Compt. rend.* 138 (1904), 1166 ff.

5. Das Gd kann, selbst wenn es ein weißes Oxyd besitzt, noch mit allerdings sehr geringen, aber spektroskopisch nachweisbaren Mengen einer wahrscheinlich farbigen Erde verunreinigt sein.

Man wird auf Grund dieser Resultate die Methode von URBAIN-LACOMBE als einen sehr großen und wichtigen Fortschritt in der so überaus schwierigen Scheidung der Erden dieser Gruppe ansehen müssen und es ist zu erwarten, daß durch die Arbeiten dieser Herren auch eine Klärung über die auf das Gd folgenden Elemente erreicht werden wird.

Nachtrag. Während ich noch mit der vorliegenden Untersuchung beschäftigt war, wurden mir die Resultate bekannt, welche CROOKES bei einer ähnlichen Prüfung derselben Präparate von URBAIN erhalten hatte.<sup>1</sup> Zu meinem Erstaunen wichen sie in nicht unwesentlichen Punkten von den meinigen ab und habe ich daher meine Arbeiten daraufhin revidiert, zumal CROOKES in derartigen Untersuchungen ein außerordentliches Ansehen genießt. CROOKES gibt an, daß er im Gd von URBAIN außer Eu und Y noch die schwache Sa-Linie 3230.65, die Yb-Linien 3289.52 und 3694.35 sowie die Sc-Linien 3572.71, 3613.96, 3630.86 gefunden habe und im Eu URBAINS außer Gd- und Y-Linien noch die La-Linie 3988.66.<sup>2</sup>

Diese Resultate sind vom Standpunkte des Chemikers aus in hohem Grade unwahrscheinlich, aber auch nicht minder von dem des Spektroskopikers, denn wenn in einem Präparate z. B. die La-Linie 3988.66 (30) vorkommt, so ist zu erwarten, daß wenigstens einige der bedeutend stärkeren anderen La-Linien vorhanden sind, ferner wenn eine so schwache Sa-Linie, wie es 3230.65 (2) ist, auftritt, zu mindesten die fünf allerstärksten Sa-Linien mit Intensitäten von 8—10 sich zeigen müssen. Meine Nachprüfung fiel denn auch ergebnislos aus, keines der von CROOKES erwähnten Elemente war aufzufinden und es konnte sich also nur noch darum handeln, zu erklären, wodurch CROOKES zu so abweichenden Resultaten gelangt ist. Nach dem Studium seines Aufsatzes über das Radiumspektrum<sup>3</sup> wurden mir diese Gründe klar. CROOKES erwähnt bei der Beschreibung seines Quarzspektrographen folgendes: „... if the spark is close to the slit, we have to contend with other irregularities; the

<sup>1</sup> *Proc. Roy. Soc.* 74, 420 u. 550.

<sup>2</sup> Die von mir gefundenen Linien einer farbigen Erde scheint CROOKES nicht bemerkt zu haben, da er nichts hierüber erwähnt.

<sup>3</sup> *Proc. Roy. Soc.* 72, 295.



image is not clear, and the lines are often confused and blurred. If the spark is moved away from the slit, the spectrum gains in definition; the greater the distance between the light and the slit the finer is the sharpness and definition of the lines . . .“ Diese Bemerkung ist ein sicheres Anzeichen, daß der betreffende Spektrograph mit erheblichen Mängeln in seinen optischen Teilen behaftet sein muß. Je weiter man nämlich den Funken vom Spalte entfernt, um so schmaler wird das die Linsen und Prismen durchsetzende Lichtbündel und um so weniger können also Fehler dieser Teile auf das Bild der Spektrallinien einwirken. Man erhält so noch mit ganz minderwertigen Apparaten gute Aufnahmen, aber falls die Elektroden zur Erzeugung des Vergleichsspektrums nicht genau an derselben Stelle stehen, an welcher die Elektroden für das zu untersuchende Spektrum standen, werden beide Spektren gegeneinander Verschiebungen erleiden und die Wellenlängen des Spektrums der zu prüfenden Substanz werden fehlerhaft.

Das gleiche ist der Fall, wenn Änderungen im Apparate infolge thermischer oder anderer Einflüsse zwischen den beiden Aufnahmen eintreten. Man macht zur möglichst sicheren Eliminierung dieses Fehlers eine Aufnahme des Vergleichsspektrums vor und nach der eigentlichen Aufnahme. Dies scheint CROOKES nicht getan zu haben, wenigstens wird hierüber nichts mitgeteilt und auch die Abbildungen lassen nichts derartiges erkennen.

Außer diesen experimentellen Mängeln sind aber auch noch solche in der von CROOKES verwendeten Reduktionsmethode zu konstatieren. Nicht nur daß an Stelle der seit Jahren von allen Spektroskopikern verwendeten HARTMANNSchen Interpolationsformel eine höchst unbequeme und ungenaue benutzt wird, wird diese auch noch so angewendet, daß die Fehler der Messungen, der Wellenlängen der Vergleichslinien sowie die etwaigen Schichtverziehungen auf die zu bestimmende Linie konzentriert werden.

Aus allem dem ist ersichtlich, daß CROOKES offenbar die Genauigkeit seiner Wellenlängenmessungen ganz bedeutend überschätzt, und dies führt dazu, daß in so äußerst linienreichen Spektren, wie das des Gd z. B. ist, falsche Identifizierungen vorkommen müssen.

Um meine Ausführungen zu illustrieren, habe ich die von CROOKES bestimmten Wellenlängen der Radiumlinien mit denen von



RUNGE und PRECHT<sup>1</sup> verglichen und es ergaben sich folgende Differenzen zwischen beiden Beobachtungsreihen:

RUNGE und PRECHT	CROOKES	Differenz
4826.118	4825.896	+0.222
4682.359	4682.149	+0.210
4340.830	4340.619	+0.211
3814.578	3814.661	-0.083
3649.748	3649.712	+0.036
2813.836	2813.876	-0.040
2709.045	2709.060	-0.015

Die von CROOKES ursprünglich als Radiumlinie gemessene Linie des Al hat nach EXNER und HASCHEK:

3961.68 während sie nach CROOKES 3961.627 hat, die Differenz ist also +0.053. Nun sind die Zahlen von RUNGE und PRECHT außerordentlich sicher und haben die Autoren auch den möglichen Fehler jeder dieser Wellenlängen bestimmt, so daß man mit Recht die sehr bedeutenden Differenzen nur Mängeln in CROOKES Messungen zuschreiben kann. Wenn man nämlich auch die drei ersten Linien fortläßt, bei denen offenbar ein ganz grobes Versehen untergelaufen ist, so sieht man doch, daß die Differenzen im Durchschnitt zehnmal größer sind, als der Fehler, den CROOKES für seine Messungen als möglich annimmt (0.005).

Bei dieser Sachlage ist natürlich ein sicheres Identifizieren in linienreichen Spektren durchaus unmöglich und ich glaube hiermit die Gründe klargelegt zu haben, warum CROOKES mit den URBAINschen Präparaten andere Resultate erhielt, als ich selbst.

<sup>1</sup> *Ann. Phys.* 14 (1904), 418.

Potsdam, Kgl. Astrophysikalisches Observatorium, 8. Mai 1905.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Mai 1905.

## Über die Reduktion der Zirkonerde mit Magnesium und die spontane Bildung von Stickstoffzirkonium.

Von

E. WEDEKIND.

Das Zirkonium gehört bekanntlich zu denjenigen Elementen, deren Reindarstellung mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist. Von den drei allotropischen Modifikationen,<sup>1</sup> in denen das Zirkonium auftreten soll, ist die kristallisierte am meisten untersucht worden, während das amorphe Element seit BERZELIUS und TROOST nicht weiter erforscht ist; namentlich ist die Überführung des amorphen Zirkoniums in die kompakte oder kristallisierte Modifikation nicht ausgeführt worden. Über diesbezügliche eigene Versuche hoffe ich in einiger Zeit berichten zu können; Gegenstand dieser Mitteilung ist die Reduktion des Zirkoniumdioxys durch Magnesium und Aluminium. Nach älteren Angaben von T. L. PHIPSON,<sup>2</sup> sowie nach neueren Versuchen von DENNIS und SPENCER<sup>3</sup> mußte es nämlich möglich sein, das amorphe Zirkonium, dessen Darstellung aus Zirkonkaliumfluorid nach dem Verfahren von BERZELIUS unbequem und unsicher ist, durch Einwirkung von Magnesium auf das Oxyd zu gewinnen. CLEMENS WINKLER<sup>4</sup> hat zwar beim Erhitzen von Magnesium (2 Atomen) mit Zirkoniumdioxid (1 Mol.) im Wasserstoffstrom nur ein Gemenge von Zirkoniumwasserstoff  $ZrH_2$  und

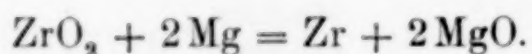
<sup>1</sup> Die dritte Modifikation ist die graphitartige von Troost; dieselbe soll durch Zersetzung des Zirkonerde-Natrons mit Hilfe von Eisen bei Kupferschmelzhitze entstehen; diese Angabe bedarf um so mehr einer Revision, als das Eisen ein schlechteres Reduktionsmittel als Aluminium oder Magnesium ist.

<sup>2</sup> Vergl. *Compt. rend.* 61, 745.

<sup>3</sup> *Journ. Am. Chem. Soc.* 18, 673.

<sup>4</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24 (1891), 888; vergl. ebend. 23, 2664.

unveränderter Zirkonerde erhalten; damit war aber nicht ausgeschlossen, daß die Reaktion bei Abwesenheit von Wasserstoff, bei Anwendung eines Überschusses von Magnesium und namentlich bei höheren Temperaturen den gewünschten Verlauf nahm, entsprechend der Gleichung:



Nachdem die Reduktion von Metalloxyden durch Aluminium, nach dem sogenannten GOLDSCHMIDT-Verfahren die Abscheidung vieler strengflüssiger Metalle im kompakten Zustand ermöglicht hat, erschien es zuvor angezeigt, die Verwandlung des Oxyds in das freie Element mit Hilfe von Aluminium zu versuchen. Es zeigte sich, daß ein inniges Gemenge von Zirkonerde und Aluminium — es wurde sowohl fein gekörntes auch gepulvertes Metall angewandt — im allgemeinen ziemlich schwierig und unvollständig reagiert; namentlich pflanzt sich die Reaktion nur unvollkommen fort. In einzelnen Versuchen — namentlich bei Verwendung von kleinen Portionen — wurde zwar eine graue Masse erhalten, die relativ wenig unverändertes Oxyd erhielt, die Temperaturerhöhung genügte aber in keinem Falle, das in Freiheit gesetzte Element zum Schmelzen zu bringen und so die Trennung von dem gleichzeitig gebildeten Aluminiumoxyd zu ermöglichen. Das Reaktionsprodukt, das von dem überschüssigen Aluminium durch Behandlung mit verdünnten Säuren befreit war, bestand aus einem grauen kristallinen Pulver, aus dem aber die Tonerde wegen ihrer Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien auf keine Weise entfernt werden konnte. Da das Pulver, auch in stark geprefstem Zustande, den elektrischen Strom absolut nicht leitete, so war es auch nicht möglich, das Material mit Hilfe des eigenen Widerstandes in der von mir beim Aluminiumzirkonid angegebenen Weise<sup>1</sup> zu schmelzen und dadurch zu reinigen. Es mußte also auf das alte Reduktionsverfahren mit Magnesium zurückgegriffen werden.

Nach PHIPSON<sup>2</sup> findet die Reduktion der Zirkonerde, welche ebenso leicht, wie die der Kiesel- und Borsäure vor sich gehen soll, im Augenblick des Schmelzens des Magnesiums statt, und man erhält das Zirkonium in Form eines sammetschwarzen Pulvers, aus dem die entstandene Magnesia mit verdünnter Salzsäure entfernt

<sup>1</sup> Vergl. E. WEDEKIND, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1904, 332; auch das Erhitzen im elektrischen Ofen war resultatlos.

<sup>2</sup> l. c. und *Journ. prakt. Chem.* [1] 96, 448.



wird. Analytische Belege, aus denen zu entnehmen ist, daß PHIPSON wirklich reines elementares Zirkonium in den Händen hatte, fehlen. DENNIS und SPENCER (l. c.) arbeiteten nach dem Vorgang von WINKLER in einer Wasserstoffatmosphäre mit der Modifikation, daß zur möglichst völligen Reduktion das Erhitzen im Wasserstoffstrom wiederholt wurde. Das Produkt enthielt 80.7 % Zirkonium und 18 % Sauerstoff (der Rest bestand aus geringen Mengen Silicium, Magnesium und Wasserstoff). DENNIS und SPENCER sind der Ansicht, daß ihr Reaktionsprodukt nur wenig elementares Zirkonium, der Hauptsache nach aber Zirkoniummonoxyd  $\text{ZrO}$  enthalten habe.

Ich führte die Reduktion der Zirkonerde folgendermaßen aus:

Der Boden eines Tiegels<sup>1</sup> aus reinem Nickel von 11 cm Höhe und 4 cm Durchmesser wurde mit einer dünnen Schicht von Magnesiumpulver bedeckt, worauf ein inniges Gemenge von Zirkoniumdixyd und Magnesiumpulver (40 % mehr als die berechnete Menge) eingefüllt und mit einem Pistill festgestampft wurde. Das Ganze wurde dann noch mit Magnesiumpulver bestreut. Die Menge des Reaktionsgemisches war so bemessen, daß der Tiegel nur zu  $\frac{1}{3}$  gefüllt war; derselbe wurde mit einem festschließenden Deckel bedeckt und auf einem gut wirkenden Gebläse bis zum Glühen der unteren Partie erhitzt: die eintretende Reaktion macht sich durch Zischen, zuweilen auch durch gewaltsames Fortschleudern des Deckels bemerkbar. In diesem Augenblick wird die Gebläseflamme abgedreht: der Tiegel glüht infolge der Reaktionswärme noch einige Zeit weiter.<sup>2</sup> Nach dem Erkalten findet man ein braunschwarzes zusammengebackenes Pulver vor, das deutlich nach Ammoniak riecht; dieses wurde dann unter Wasser zerrieben und bei gelinder Wärme mit einer konzentrierten Chlorammoniumlösung digeriert, um das überschüssige Magnesium fortzuschaffen. Wenn die Gasentwicklung nachgelassen hatte, wurde warme, verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugegeben. Nachdem das dunkle Pulver sich abgesetzt hatte, wurde zweimal dekantiert, dann filtriert und mit Wasser ausgewaschen: in einem bestimmten Moment des Auswaschens ging ein Teil des Reaktionsproduktes kolloidal durchs Filter; die Lösung war im durchfallenden Licht tiefblau, in auf-

<sup>1</sup> Nickeltiegel von der angegebenen Form wurden mir von den vereinigten Deutschen Nickelwerken in Schwerte geliefert. Irdene Tiegel sind wegen der Anwesenheit von Magnesium natürlich nicht zu gebrauchen.

<sup>2</sup> In den meisten Fällen schmolz der Nickeltiegel an einer Stelle durch.

fallenden Licht grau-opaleszierend. Es mag hier gleich eingefügt werden, daß bei einigen wenigen Versuchen aus nicht zu ermittelnden Gründen eine kolloidale Lösung von graubrauner Farbe erhalten wurde. In allen Fällen war nach wiederholtem Aufgießen des Waschwassers der Gehalt des Niederschlages an kolloidalem Stoff scheinbar erschöpft: das Filtrat ging wasserklar durch. Ich machte aber die merkwürdige Beobachtung, daß der Filtrerrückstand, dessen Menge sich nicht merklich vermindert hatte, von neuem zur Hergabe von kolloidaler Lösung angeregt werden konnte, und zwar durch Behandlung mit warmer verdünnter Salzsäure und darauf folgendem Waschen mit kaltem Wasser: an einen bestimmten Punkt trat wieder der frühere Effekt ein. Wenn nach einigem Waschen das Filtrat wieder farblos durchging, konnte das Spiel auf die geschilderte Weise noch öfter wiederholt werden. Es handelt sich hier also um eine periodische Erscheinung, etwa wie das Auflösen von Chrom in Säuren nach OSTWALD. Die vereinigten kolloidalen Lösungen — sowohl die blauen als die graubraunen — und der Filtrerrückstand wurden für sich untersucht.

#### **Das wasserlösliche kolloidale Reduktionsprodukt.**

Die Tatsache, daß ein Teil des Reduktionsproduktes der Zirkonerde in kolloidaler Form in Lösung geht, war für mich von Wichtigkeit, weil ich hoffen konnte, auf diese Weise das schwer in reiner Form erhältliche Zirkonium zu gewinnen, denn unlösliche Verunreinigungen — namentlich unverändertes Oxyd — mußten im Filtrerrückstand verblieben sein. Es handelte sich also darum, den gelösten Stoff in geeigneter Weise niederzuschlagen, und das so erhaltene Gel als elementares Zirkonium zu charakterisieren. Es sei hier vorweggenommen, daß alle meine Bemühungen nach dieser Richtung trotz zahlreicher Versuche vergebens gewesen sind, hauptsächlich deshalb, weil die Konzentration der Lösungen nur eine äußerst geringe war, und daher nur sehr wenig Untersuchungsmaterial beschafft werden konnte. Außerdem zeigte sich, daß die kolloidalen Lösungen<sup>1</sup> nicht in so einfacher Weise ausgeflockt werden können, wie andere kolloidale Lösungen: Elektrolyte, wie Kochsalz, Chlorammonium und Salzsäure bewirken keine Fällung; erst beim Kochen mit Salzsäure

<sup>1</sup> Die Beständigkeit der Lösungen ist verschieden; die meisten setzen nach einiger Zeit einen Niederschlag ab, der sich dann anscheinend nicht mehr vermehrt. Auch bei Dialysiersversuchen wurden an der porösen Wand haftende Ausflockungen beobachtet.



tritt Trübung ein: der erhaltene feine Niederschlag zeigt nach dem Abfiltrieren Neigung, abermals in Lösung zu gehen. Ein einigermaßen zuverlässiges Fällungsmittel wurde erst in dem Wasserstoff-superoxyd gefunden, als sich zeigte, daß dieses von dem kolloidalen Stoff nicht zerlegt wird. Auf Zugabe von Hydroperoxyd tritt langsam Flockung ein: der schwärzliche Niederschlag, der einen grünlichen Oberflächenschimmer zeigt, ist filtrierbar, aber schwer auszuwaschen, da er die Poren des Filters verstopft; fixe Alkalien bewirken ebenfalls eine Fällung. Die Schwierigkeiten zur Gewinnung eines analysenreinen Präparates waren nicht zu überwinden; ein durch Salzsäure gefälltes Gel, das im Exsikkator und später bei 100° getrocknet war, wurde durch Erhitzen im Platintiegel in farbloses Zirkoniumdioxyd übergeführt:

0.3326 g Substanz gaben 0.3429 g  $\text{ZrO}_2$  (reines elementares Zirkonium hätte 0.4499 g Oxyd liefern müssen).

Ähnlich verhielt sich ein mit Hydroperoxyd gefälltes Präparat:

0.4487 g Substanz gaben 0.44935 g  $\text{ZrO}_2$ .

Manche Präparate konnten überhaupt nicht zu konstantem Gewicht gebracht werden, da die von dem Gel eingeschlossene Feuchtigkeit bei den in Betracht kommenden Temperaturen nicht ganz entwich. Als ein solches im Vakuum erhitzt wurde, war an dem kalten Teil des Rohrs nicht nur ein Beschlag von Feuchtigkeit, sondern auch ein gelblich-weißes Sublimat zu beobachten. Eine Probe eines derartig behandelten Präparates ergab beim Verglühen nicht eine Vermehrung, sondern sogar eine geringe Verminderung des Gewichtes:

0.2281 g Substanz gaben 0.2194 g  $\text{ZrO}_2$ .

Die chemische Natur des kolloid gelösten Stoffes liefs sich nicht feststellen; wie aus dem Verhalten beim Erhitzen im luftverdünnten Raum zu schliessen ist, handelt es sich wahrscheinlich um eine Adsorptionsverbindung des Zirkoniums, bezw. des Zirkoniumstickstoffs mit Zirkonoxychlorid,<sup>1</sup> und zwar liegt es nahe, daß grau-braune Kolloid dem Zirkonium selbst zuzusprechen, da schon BERZELIUS<sup>2</sup> beobachtet hat, daß sein amorphes Zirkonium sich in reinem Wasser

<sup>1</sup> Hierfür spricht die Koagulierung durch Alkalien, welche das Oxychlorid zersetzen, wobei der Kolloid mit niedergerissen wird.

<sup>2</sup> Vergl. *Pogg. Ann. d. Phys. u. Chem.* 4 (1825), 121.



mit dunkelbrauner Farbe verteilte, die im reflektierten Licht dunkelgrau erschien. Das blaue Kolloid könnte man dann für die Absorptionsverbindung des Zirkoniumstickstoffs (s.u.) in Anspruch nehmen.

Die kolloidale Natur der erwähnten Lösungen wurde durch das Verhalten im elektrischen Potentialgefälle geprüft; hierzu dienten ein U-förmiges Glasrohr, als Elektroden-Platinscheiben<sup>1</sup> von ca. 10 mm Durchmesser, ein empfindliches Ampèremeter und Spannungen von 24104 Volt. Trotzdem die Lösungen schwach salzsauer waren, erwies sich die Leitfähigkeit als gering, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

Grau-braunes Kolloid.<sup>2</sup>

Angelegte Spannung in Volt	Anzahl Mill.-Amp.	Widerstand in Ohm
24	4	6000
68	13	5200
104	14	7400
104	17	6100

Die beobachteten Erscheinungen waren bei allen Spannungen dieselben: die Kathode überzog sich in kurzer Zeit mit einem feinen schwarzen Überzug und hatte das Aussehen einer platinieren Elektrode; in der Nähe der Kathode war auch die Flockung am stärksten. Als dann der Strom kommutiert wurde, stieg die Stromstärke vorübergehend auf 24 Mill. Amp. Die mit dem schwarzen Überzug bedeckte Elektrode wurde bald wieder blank, während die andere sich schwärzte. Die Flockung war nur unvollständig. Bei Anwendung einer sehr verdünnten, gut durchsichtigen Lösung konnte man deutlich die Bildung von schwarzen Wolken beobachten, die zur Kathode wanderten; eine plötzliche Flockung fand nicht statt. In diesem Fall gingen bei einer vorgelegten Spannung von 104 Volt 4 Mill. Amp. durch die Flüssigkeit, entsprechend einem Widerstand von 26000 Ohm. Die Elektrolyse war in allen Fällen sehr schwach.

Die gelösten Teilchen begeben sich also zur Kathode; dieser Befund war insofern überraschend, als WHITNEY in der Sitzung der Sektion X des internationalen Kongresses für angewandte Chemie (Berlin, 1903) mitgeteilt<sup>3</sup> hatte, daß kolloidales Zirkonium unter dem

<sup>1</sup> Der Abstand der Elektroden von einander betragen ca. 6.5 cm.

<sup>2</sup> Das blaue Kolloid verhält sich durchaus analog.

<sup>3</sup> Vergl. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 633.

Einflüsse elektrischer Potentialgefälle in Richtung des negativen Stromes wandere, wie das kolloidale Platin und viele anderen einfachen Stoffe. Da WHITNEY über die Darstellung dieses kolloiden Zirkoniums nichts angegeben hatte, so erbat ich mir hierüber eine private Mitteilung. Der Mitarbeiter von Professor WHITNEY, Herr J. E. OBER hatte daraufhin die Freundlichkeit, mir die gewünschte Auskunft zu erteilen und zur freien Verfügung zu stellen. Das für die Überführungsversuche verwendete Material war danach durch Einwirkung von Magnesium auf Zirkoniumtetrachlorid dargestellt und in ähnlicher Weise gereinigt, wie mein Reduktionsprodukt; es gelang aber die Gewinnung einer völlig neutralen Lösung des Kolloids, welche im übrigen der meinigen (blau gefärbten) ähnlich ist. Die Überführungsversuche waren so angeordnet, daß elektrolytische Zersetzungsprodukte das Kolloid nicht erreichen konnten; letzteres wurde von der positiven Elektrode angezogen. Ein analytischer Beleg für die elementare Natur des kolloiden Stoffes lag z. T. nicht vor. Herr OBER hat auch die Reduktion der Zirkonerde mit Magnesium versucht, das von ihm erhaltene Produkt entspricht annähernd der Zusammensetzung eines Suboxyds  $ZrO$ , ebenso das zugleich gewonnene schwarze Kolloid. Wie man sieht, bietet die Natur der kolloiden Reduktionsprodukte des Zirkoniumdioxys mit Magnesium größere Komplikationen, als vorauszusehen war, und bedarf weiterer Bearbeitung.<sup>1</sup>

Was endlich die Ursache der periodischen Erscheinung bei der Bildung des kolloidalen Reduktionsproduktes (s. o.) betrifft, so möchte ich mich einer von G. BREDIG<sup>2</sup> geäußerten Ansicht anschließen, daß nämlich bei der Einwirkung von Magnesium auf Zirkonerde zunächst eine Legierung oder Verbindung des Zirkoniums mit dem Magnesium gebildet wird, welche unter dem Einfluß von Säuren zerstört wird, worauf das Zirkonium bzw. das Nitrid mit gewaltiger Oberflächenentwicklung, also kolloidal zurückbleibt. Wenn man annimmt, daß dieser Prozeß infolge teilweiser Einschließung der Legierung in unlösliche Substanz gehemmt und erst durch An-

<sup>1</sup> Die Tatsache, daß die gelösten Teilchen in der von mir erhaltenen Lösungen zur Kathode wandern, also selbst positiv geladen sind, scheint mir gegen die elementare Natur derselben zu sprechen, denn die meisten kolloidalen Elementarstoffe wandern in Richtung des negativen Stromes.

<sup>2</sup> Vergl. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1903), 631. (Diskussion über den Vortrag „kolloidales Zirkon“ in der Sektion X d. internationalen Kongresses f. angew. Chem. 1903.)



rühren mit frischer Säure wieder in Gang gebracht wird, so würde der periodische Vorgang bis zu einem gewissen Grade verständlich sein.<sup>1</sup> Derartige periodische Zerstäubungserscheinungen sind schon gelegentlich bei elektrolytischen Prozessen beobachtet worden, z. B. bei der Elektrolyse von Natriumkarbonat mit Quecksilberelektroden nach ARRHENIUS;<sup>2</sup> auch Blei zerstäubt kathodisch bei hohen Stromdichten, ebenso auch Bleinatrium, wenn es chemisch angegriffen wird.<sup>3</sup>

In Übereinstimmung mit Beobachtungen von anderer Seite<sup>4</sup> zeigt sich in dem geschilderten Fall, daß gewisse kleine Verunreinigungen — es wird sich hauptsächlich um Zirkoniumoxychlorid (s. o.) und vielleicht um etwas Zirkoniumwasserstoff handeln — die Bildung des kolloidalen Körpers begünstigen oder überhaupt erst ermöglichen.

#### Der unlösliche Rückstand. (Zirkoniumstickstoff.)

Der nach dem Auswaschen des Kolloids auf dem Filter verbleibende Rückstand stellt nach dem Trocknen ein bräunlich-grünliches kristallinisches Pulver dar, das unter dem Mikroskop als ein Magma von bronzefarbener Kriställchen mit schwach grünlichem Oberflächenschimmer erscheint. Dasselbe verglimmt schon bei gelindem Erhitzen<sup>5</sup> an der Luft zu farbloser Zirkonerde, ist aber im übrigen von bemerkenswerten Beständigkeit, sowohl gegen Säuren — mit Ausnahme von Flusssäure — als auch gegen Alkalilaugen; letztere bewirken auch bei längerem Kochen keine Ammoniakentwicklung. Trägt man aber die Substanz in geschmolzenes Ätzkali ein, wobei zuweilen eine schwache Feuererscheinung zu bemerken ist, so verrät sich die Anwesenheit von Stickstoff durch eine deutliche Ammoniakreaktion. Der gebundene Stickstoff läßt sich auch als solcher nachweisen, wenn man das Nitrid in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre oxydiert und den so entbundenen Stickstoff

<sup>1</sup> Da die Substanz vor der Behandlung mit Salzsäure gut zerrieben war, so wäre a priori zu erwarten, daß ein etwa vorhandenes Magnesiumzirkonid durch die im Überschufs verwandte Säure gänzlich zersetzt wird.

<sup>2</sup> *Zeitschr. phys. Chem.* **11** (1893), 805.

<sup>3</sup> Vergl. BREDIG und HABER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31** (1898), 2741; HABER und SACK, *Zeitschr. f. Elektrochem.* **8** (1902), 251; M. REUTER, ebendas. **8**, 801 und SACK, *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 286.

<sup>4</sup> Vergl. u. a. E. JORDIS u. E. H. KANTER, *Z. anorg. Chem.* **35** (1903), 21.

<sup>5</sup> Das Nitrid verbrennt beim Einstreuen in eine Gasflamme in glänzenden Funken.



auffängt. Zu dem Zweck wurden abgewogene Mengen Substanz mit fein gekörntem Kupferoxyd gemengt und wie bei Stickstoffbestimmungen von organischen Substanzen in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas mit vorgelegter reduzierter Kupferspirale verbrannt: das entweichende Gas wurde in einem Azotometer über Kalilauge gesammelt und gemessen.

I. 0.4025 g Substanz gaben 31 ccm Stickstoff bei 20° und 731 mm Druck, entsprechend 8.47 % N.

II. 0.5553 g Substanz gaben 41 ccm Stickstoff bei 16° und 743 mm Druck, entsprechend 8.3 % N.

Ein Versuch, den Stickstoff in der Kalischmelze quantitativ als Ammoniak zu bestimmen, scheiterte an experimentellen Schwierigkeiten.<sup>1</sup> Es wurde daher die Gewichtszunahme bei der Überführung in Zirkoniumdioxid bestimmt; eine Probe des Rohproduktes ergab folgende Zahl: 0.8819 g Substanz gaben nach dem Glühen bis zum konstanten Gewicht 0.8972 g  $\text{ZrO}_2$  (Gewichtszunahme 0.0153 g). Ein durch Abschlämmen mit Bromoform gereinigtes Präparat lieferte eine mit der Theorie für das Nitrid  $\text{Zr}_2\text{N}_3$  übereinstimmende Zahl;

0.8752 g Substanz gaben 0.9632 g  $\text{ZrO}_2$  (beobachtete Gewichtszunahme 0.088 g, berechnet für  $\text{Zr}_2\text{N}_3$  0.086 g).

Berechnet für  $\text{Zr}_2\text{N}_3$ : Zr 81.2. Gefunden: Zr 81.35.

MATTHEWS<sup>2</sup> hat auf anderem Wege — durch Erhitzen von Zirkonchlorid-Ammoniak — zwei Zirkoniumnitride  $\text{Zr}_2\text{N}_8$  und  $\text{Zr}_2\text{N}_3$  dargestellt; das von mir aus Zirkonerde gewonnene Produkt scheint demnach im wesentlichen aus dem Zirkoniumstickstoff  $\text{Zr}_2\text{N}_3$  zu bestehen. Um zu sehen, ob der Fehlbetrag an Stickstoff etwa auf einen Gehalt an unverändertem Zirkoniumoxyd zurückzuführen ist, wurde in einer weiteren Probe letzteres in der Weise bestimmt, daß die Substanz in konzentrierter Flußsäure gelöst und das Ungelöste<sup>3</sup> auf einem kleinen Filter gesammelt und verglüht wurde. Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft, mit konzentrierter Schwefelsäure eingeraucht und bis zum konstanten Gewicht geglüht.

0.3868 g Substanz hinterließen einen unlöslichen Rückstand von 0.0156 g  $\text{ZrO}_2$  und lieferten nach der Überführung in das Oxyd 0.4105 g  $\text{ZrO}_2$ .

<sup>1</sup> Die völlige Zersetzung erfordert Temperaturen, welchen das Gefäßmaterial nicht gewachsen ist.

<sup>2</sup> Vergl. *Journ. Am. Chem. Soc.* 20 (1898), 843.

<sup>3</sup> Geglühtes Zirkonoxyd ist in Flußsäure so gut, wie unlöslich.

Das betreffende Präparat enthielt also 3.52 % unverändertes bzw. regeneriertes Zirkondioxyd; nach Abzug desselben ergibt sich ein Zirkoniumgehalt von 81.31 % (Theorie für  $\text{Zr}_2\text{N}_3$  81.2 % Zr).

Der Gehalt an Zirkonerde ist also nicht groß genug, um das Defizit an Stickstoff zu rechtfertigen; es bleibt somit nur noch die Annahme, daß der mit Kupferoxyd gemischte Zirkoniumstickstoff beim Erhitzen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre nur unvollständig verbrannt wird; tatsächlich bleibt auch in der Kalischmelze ein Teil der Substanz dunkel, scheint also der Zersetzung zu entgehen.

Der durch Reduktion der Zirkonerde an der Luft entstehende Zirkoniumstickstoff wird nicht nur von Sauerstoff, sondern auch von Chlor leicht angegriffen und zwar schon bei schwacher Rotglut unter Bildung von Zirkoniumtetrachlorid. Die Ausbeute ist allerdings nicht befriedigend; immerhin bietet sich hier eine Methode, um schnell und bequem kleine Quantitäten dieses nicht besonders leicht zugänglichen Chlorids darzustellen. Bromdämpfe wirken beim Erhitzen unter Feuerscheinung auf das Nitrid ein; die Gewinnung von Zirkoniumtetrabromid — namentlich im kleinen — gestaltet sich hiernach sehr einfach: Zirkonoxyd wird in der oben beschriebenen Weise zunächst in Zirkoniumnitrid verwandelt. Letzteres liefert schon beim Erhitzen mit Brom im Reagensrohr ein kristallinisches an der Luft rauchendes Sublimat von Bromzirkonium.

Gegen konzentrierte Salpetersäure ist das Nitrid bemerkenswerterweise beständig, auch beim Erhitzen, ebenso gegen Königswasser. Die Verbindung leitet — als geprefstes Pulver — den elektrischen Strom nicht.<sup>1</sup>

Die Tendenz zur Bildung von Zirkoniumstickstoff muß ziemlich groß sein, denn auch bei der Einwirkung von Magnesium auf Zirkonerde im luftverdünnten Raum — unter Anwendung einer eisernen Röhre — entsteht ein kristallinisches Pulver, das bei der Rückoxydation nur eine geringe Gewichtsvermehrung aufweist. Da bei Anwendung von Aluminium die Zirkoniumnitridbildung sehr zurücktritt, so ist zu vermuten, daß das aus dem überschüssigen Magne-

<sup>1</sup> Der Glühfaden der neuen Zirkonlampe (D.R.P. 133701 u. 137569) besteht aus einem Gemenge der Verbindungen von Zirkonium mit Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, dem noch Rhodium zugesetzt ist, um die erforderliche Leitfähigkeit zu erzielen.

sium<sup>1</sup> zunächst entstehende Magnesiumnitrid als Stickstoffüberträger fungiert bzw. die Bildung des Zirkoniumstickstoffs begünstigt.

Endlich sei hervorgehoben, daß sich für die Existenz einer zweiwertigen Zirkoniumverbindung, des schon öfter gesuchten Zirkonmonooxyds  $\text{ZrO}$ , keine Anhaltspunkte gefunden haben. In Übereinstimmung mit den Untersuchungsergebnissen von CL. WINKLER hat sich gezeigt, daß die Zirkonerde durch Magnesium nicht vollständig reduziert werden kann; außerdem ergab sich, daß der Luftstickstoff direkt oder indirekt leicht an der Reaktion Teil nimmt und die Bildung des schwer verseifbaren, aber leicht oxydablen Zirkoniumstickstoffs veranlaßt. Die Angabe von PHIPSON (s. o.), der bei der Einwirkung von Magnesium auf Zirkonerde elementares Zirkonium erhalten haben will, ist mangels näherer Angaben und analytischer Belege unkontrollierbar; höchstwahrscheinlich hat aber auch PHIPSON nichts anderes als Zirkoniumnitrid, bzw. ein Gemisch desselben mit Zirkonium in den Händen gehabt.

---

<sup>1</sup> Bei Anwendung der berechneten Menge Magnesium wurde in einem Versuch ein graues, kristallinisches Pulver erhalten, das mit dem untersuchten Stickstoffzirkonium nicht identisch zu sein scheint.

*Tübingen, Chemisches Universitäts-Laboratorium, im Mai 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Mai 1905.



## Über die Trennung von Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd mittels gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und die Analyse der Silicowolframate.

Von

CARL FRIEDHEIM, W. H. HENDERSON und A. PINAGEL.

Gelegentlich ihrer Untersuchungen über die sogenannten „Silico-vanadinmolybdate“ haben FRIEDHEIM und CASTENDYCK<sup>1</sup> für die bis dahin äußerst schwierige Trennung des Siliciumdioxys von Vanadin-pentoxyd und Molybdäntrioxyd ein neues Verfahren benutzt, dessen Prinzip das folgende ist:<sup>2</sup>

Das Gemenge der drei Säuren, bzw. die durch gelindes Erhitzen von Wasser und Ammoniak befreite Substanz wird, in einem Platinschiffchen befindlich, in einem mit angeschliffener Absorptionsvorlage versehenen Glasrohre unter Durchleiten eines Stromes gasförmiger, trockener Chlorwasserstoffsäure bei eben beginnender Rotglut erhitzt.

Acichloride des Vanadins und Molybdäns destillieren über und zersetzen sich in der mit Wasser beschickten Vorlage: Trennung und Bestimmung beider Elemente geschieht wie bekannt.

Das Schiffchen enthält entweder nur Siliciumdioxyd oder außerdem noch das betreffende Chlorid. Auch deren Trennung erfolgt in üblicher Weise.<sup>3</sup>

Dieses Verfahren läßt sich auf die Trennung des Siliciumdioxys von Vanadinpentoxyd und Wolframtrioxyd übertragen, deren exakte, bislang kaum versuchte Durchführung für die Unter-

<sup>1</sup> Ber. deutsch. chem. Ges. **33** (1901), 1611.

<sup>2</sup> l. c. S. 1616 ausführlich beschrieben.

<sup>3</sup> Das  $\text{SiO}_2$  enthält Spuren von  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Vergl. l. c.

suchung der von FRIEDHEIM und HENDERSON entdeckten „Silico-vanadinwolframate“<sup>1</sup> notwendig wurde.

Der Apparat bleibt derselbe, nur beschickt man vorteilhaft die Vorlage von Anfang an mit starker Chlorwasserstoffsäure.<sup>2</sup> Ferner ist für die Verflüchtigung des Wolframtrioxyds eine viel höhere Temperatur — fast Kirschrotglühhitze — notwendig und es vollzieht sich dieselbe schwerer und zwar um so langsamer, je höher die Temperatur war, bei welcher die Substanz vorher entwässert wurde.

Ein Teil des Sublimats gelangt nicht in die Vorlage, sondern bleibt auf der inneren Wandung des Glasrohres ziemlich fest haften, kann jedoch nach einiger Übung mittels eines starken Platindrahtes leicht herausgeschafft werden.<sup>3</sup>

Der Schiffcheninhalt wird, wie erwähnt, analysiert. Die Trennung des in der Vorlage befindlichen Wolframs<sup>4</sup> und Vanadins<sup>5</sup> erfolgt nach dem Eindampfen des Gemenges mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von wenig wässrigem Schwefeldioxyd.<sup>6</sup> Das Wolfram wird als Trioxyd gewogen, das Vanadin maßanalytisch mit Kaliumpermanganat bestimmt.

Auch für die Trennung von Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd ist diese, leicht durchzuführende sichere Trennungsmethode von großer Bedeutung, enthalten doch zahlreiche natürlich vorkommende und künstlich hergestellte Verbindungen und Gemenge beide Elemente.

Bei den üblichen Analysenmethoden werden beide in der Regel in die genannten Oxyde übergeführt und diese nach verschiedenen Verfahren getrennt. Dies ist aber fast durchweg bislang mehr oder weniger mit Schwierigkeiten verbunden, wie später noch an anderer Stelle ausführlich zu zeigen sein wird.

Allerdings soll hier ausdrücklich hervorgehoben werden, daß ein Verfahren, Wolframtrioxyd von Siliciumdioxyd durch Chlor-

<sup>1</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* 35 (1902), 3242.

<sup>2</sup> Weil  $\text{WO}_3$  darin löslich ist.

<sup>3</sup> Schon DEBRAY, *Compt. rend.* 55, 287, erkannte (1862), daß beim Erhitzen von  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  oder  $\text{WO}_3$  auf Weißglut in  $\text{HCl}$  das  $\text{WO}_3$  verflüchtigt wird und benutzte dieses Verhalten zur Darstellung von kristallisiertem Trioxyd (vergl. auch ŠAFÁŘÍK, *Wien. Akad. Ber.* 47 (1863), 246.

<sup>4</sup> Dasselbe ist nur z. T. als  $\text{WO}_3$  ausgeschieden, s. Anm. 2.

<sup>5</sup> Teils in 5-wertiger, teils in 4-wertiger Form vorhanden.

<sup>6</sup> Zur vollständigen Überführung des V in  $\text{V}_2\text{O}_4$ : andernfalls gelingt die Trennung von  $\text{WO}_3$  nicht. (Vgl. FRIEDHEIM, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 23 (1890), 353.)

wasserstoffsäure in Gasform zu trennen, schon früher angegeben worden ist.

In einer 1884 veröffentlichten Abhandlung über Eisenuntersuchungen von PÉRILLON<sup>1</sup> heisst es nämlich bei der Bestimmung des Wolframs: „Der nach der Behandlung mit Salpetersäure und Auswaschen mit Chlorwasserstoffsäure verbleibende Rückstand von Wolframsäure und Kieselsäure wird getrocknet, geglüht und gewogen.“ „Die geglühte Probe kommt in ein Platinschälchen und dieses in eine rotglühende Glasröhre, der man einen trockenen Chlorwasserstoffstrom zuleitet. Alle Wolframsäure entweicht, der Rückstand von reiner Kieselsäure wird wieder gewogen. Die Differenz ergibt die Wolframsäure, aus der das Wolfram berechnet wird.“<sup>2</sup>

Diese Methode scheint vollständig verloren gegangen zu sein, da sie in den gröfseren Handbüchern nicht mehr erwähnt wird,<sup>3</sup> ein Schicksal, welches leider viele vortreffliche Vorschläge wegen der Schwierigkeit des Referierens und Recherchierens teilen!

Auch hier danken wir es nur dem Zufall, der es uns ermöglicht, post festum<sup>4</sup> dem Entdecker zu seinem Rechte zu verhelfen. —

Das Verfahren läfst sich nun nicht nur für das Gemenge der beiden Säuren, sondern auch für Basis enthaltende Verbindungen, welche beide enthalten benutzen und es lassen sich mit Hilfe desselben recht schwierige Probleme der analytischen Chemie lösen.

Dies soll zunächst an der

### Analyse der Silicowolframate

erörtert werden.

MARIGNAC benutzte bei seinen klassischen Untersuchungen über diese interessanten Verbindungen das folgende Verfahren:<sup>5</sup>

Aus der wässerigen Lösung der Salze werden beide Säuren durch Merkuronitrat vollständig in der Kälte gefällt, darauf wird zum Sieden erhitzt, tropfenweise Ammoniak bis zum Auftreten einer

<sup>1</sup> Bull. Soc. l'industrie miner. 1884, Heft 1.

<sup>2</sup> Wir zitieren nach WAGNER-FISCHER, Jahresbericht 1886, 11, da uns das Original nicht zugänglich ist. Dasselbe gilt von der Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 1886, 6, wo sich ein Referat befinden soll.

<sup>3</sup> LEDEBUR, WEDDING, FRESENIUS, CLASSEN, CROOKES, TREADWELL, LUNGE-BÖCKMANN führen dieselbe nicht an.

<sup>4</sup> Danach sind meine historischen Angaben in den Ber. deutsch. chem. Ges. 33 (1900), 1619 zu ergänzen. FRIEDHEIM.

<sup>5</sup> Ann. chim. phys. 3 (1864), 8.



Schwärzung hinzugegeben, so lange gekocht bis der Überschufs des letzteren vertrieben worden ist und noch etwas Mercuronitrat hinzugegeben.

Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag wird stark geglüht und dadurch die Totalsumme von Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd ermittelt.

Selbst durch wiederholte Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure gelingt es jedoch nach MARIGNAC nicht, aus dem Glühprodukte das Siliciumdioxyd zu entfernen.<sup>1</sup>

Schlieft man mit Alkalikarbonat auf und behandelt die wässerige Lösung der Schmelze mit Ammoniumsalz, so erhält man für das Silicium „un dosage un peu trop faible“.

Ein besseres Resultat, „le plus approximatif“, gibt die Schmelzung mit Kaliumbisulfat bei Rotglut bis zum klaren Fluß. Man dekantiert den Tiegelinhalt drei- bis viermal mit Wasser und fügt Ammoniumkarbonat hinzu. Wolframtrioxyd geht in Lösung, Siliciumdioxyd bleibt zurück, wird mit Ammoniumkarbonat enthaltendem Wasser ausgewaschen und verglüht. Geringe Mengen von Wolframtrioxyd, welche noch in demselben vorhanden sein können, werden nach Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure gewogen und in Abzug gebracht. Wolframtrioxyd selbst wird aus der Differenz berechnet.

„Mais aucune de ces methodes ne donne des résultats parfaitement sûrs.“

Aber gerade das Gegenteil ist erforderlich! Berücksichtigt man nämlich, daß bei diesen Verbindungen auf ein Molekül  $\text{SiO}_2$  9 bis 12 Moleküle  $\text{WO}_3$ , also auf 1 Gewichtsteil  $\text{SiO}_2$  34.57 bis 46.09 Gewichtsteile  $\text{WO}_3$  kommen, so erkennt man sofort, daß schon ein kleiner Fehler in der Bestimmung des ersteren zu ganz falschen Formeln für die betreffende Verbindung führen muß!

Dies möge an einem Beispiele gezeigt werden! Für das „Silicotungstate quadripotassique“ gibt MARIGNAC an:<sup>2</sup>

Berechnet:		Gefunden:		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\text{SiO}_2$	1.73	1.80	1.90	1.55
$12 \text{WO}_3$	80.18	79.75	79.50	79.80

<sup>1</sup> Siehe jedoch später S. 406.

<sup>2</sup> l. c. S. 20.

Aus den gefundenen zusammengehörigen Werten berechnet sich nun aber das folgende Molekularverhältnis:

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{WO}_3} = \frac{a}{11.62} = \frac{b}{10.99} = \frac{c}{13.52}.$$

Während also auf den ersten Blick die gefundenen Differenzen im Gehalt an Siliciumdioxyd ohne jede Bedeutung erscheinen, sind sie für den in Betracht kommenden Zweck, nämlich die Aufstellung einer einwandfreien Formel viel zu grofse!

Wenn der Gehalt an Wolframtrioxyd nur um 0.05 % variiert, was irrelevant ist, derjenige an Siliciumdioxyd aber um 0.25 % verschieden ist, was eben bei *a* und *c* der Fall ist, so ergibt sich für *a* annähernd ein Komplex 1:12, für *c* dagegen ein solcher mit SiO<sub>2</sub>, 13 bis 14 WO<sub>3</sub>, während *b* zu SiO<sub>2</sub>, 11 WO<sub>3</sub> führt.

Eine ganz scharfe Ermittlung des Siliciumgehaltes in diesen Verbindungen ist also von größter Wichtigkeit, wie überhaupt bei gewissen sogenannten „komplexen“ anorganischen Verbindungen die Ansprüche, welche an die Genauigkeit der Bestimmung desjenigen sauren Bestandteiles, der in geringster Menge vorhanden ist, gestellt werden müssen, das Maß dessen weit überschreiten, was sonst für die Aufstellung einer einwandfreien Formel als genügend zu bezeichnen ist.<sup>1</sup>

Die hier vorgeschlagene Methode ermöglicht es, diese Aufgabe zu lösen.

## I. Analyse der Silicowolframate mit Hilfe von gasförmiger Chlorwasserstoffsäure.

### A. Verhalten von SiO<sub>2</sub> und WO<sub>3</sub> beim Erhitzen im HCl-Strome.

a) SiO<sub>2</sub>: 0.1950 g SiO<sub>2</sub><sup>2</sup> zeigten selbst nach dreistündigem starken Glühen im trockenen Gase keine Spur von Gewichtsverlust.

b) WO<sub>3</sub>: 0.5721 g WO<sub>3</sub><sup>3</sup> ergaben ebenso behandelt einen

<sup>1</sup> Weitere derartige Fälle sind von mir in den *Ber. deutsch. chem. Ges.* 33 (1900) 1618 und ebendas. 35 (1902), 3242 erwähnt. Auf andere komme ich demnächst zurück. FRIEDHEIM.

<sup>2</sup> Aus SiF<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O in Platingefäßen bereitet.

<sup>3</sup> Reindarstellung siehe Dissertation von PINAGEL, Bern 1904.

Rückstand<sup>1</sup> von 0.0002 g, 0.2865 g  $\text{WO}_3$  einen solchen von 0.0001 g.

c)  $\text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ : Das Wolframtrioxyd bildete die untere Schicht, darüber wurde das Siliciumdioxyd ausgebreitet.

Es wurde drei Stunden stark geblüht.

Angewendet:

0.9484 g  $\text{WO}_3$

0.9030 g  $\text{SiO}_2$

Gefunden:

0.9031 g  $\text{SiO}_2$ , welche bei Behandlung mit HFl einen unwägbaren Rückstand ergaben

d) Ammoniumsilicowolframat. Dasselbe wurde durch Kochen einer wässrigen Lösung von Ammoniumparawolframat mit hydratischem Siliciumdioxyd und fraktionierte Kristallisation dargestellt. Es handelt sich um die Analyse des ersten Anschusses.<sup>2</sup>

Totalbestimmung  
von  $\text{SiO}_2 + \text{WO}_3$   
durch Glühen.

Trennung von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{WO}_3$  nach der  
HCl-Methode

$\text{SiO}_2$ : Im Schiffchen gewogen; gibt mit  
HFl keinen Rückstand . . . 2.27 %

$\text{WO}_3$ : Aus dem Destillat abgesch. 80.50 %

82.86

82.77 %

Die Differenz von  $-0.09\%$  ist für die Aufstellung einer Formel ohne Bedeutung: Liegt der Fehler beim  $\text{SiO}_2$ , so stellt sich das Molekularverhältnis auf  $\text{SiO}_2 : \text{WO}_3 = 1 : 8.9$ , während sich aus den gefundenen Werten  $\text{SiO}_2 : \text{WO}_3 = 1 : 8.87$  berechnet. Liegt dagegen, was wahrscheinlicher ist, der Fehler beim  $\text{WO}_3$ , so ist er vollends zu vernachlässigen.

### B. Vergleich mit der Marignacschen Methode.

Fällt man in demselben Salz die Säuren nach der oben gemachten Angabe mit Merkuronitrat, so ergibt sich der Totalsäuregehalt zu  $82.46\%$ , also eine Differenz von  $-0.40\%$  gegen den oben auf direktem Wege erhaltenen Wert.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Anscheinend Spuren von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

<sup>2</sup> Siehe bei HENDERSON, Dissertation, Bern 1902.

<sup>3</sup> In einer anderen Probe wurden  $83.40\%$  gefunden, ein Beweis dafür, daß bei der Methode auch dadurch ein Fehler entstehen kann, daß das Gemenge der Merkursalze unvollständig verblüht wird. Glüht man andererseits zu stark, so kann sich  $\text{WO}_3$  verflüchtigen.



Im Filtrate war kein Wolfram nachzuweisen, wohl aber wurden beim Eindampfen Spuren von Siliciumdioxydhydrat ausgeschieden: der Fehler muß also beim  $\text{SiO}_2$  sein!

Als der Rückstand mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure behandelt wurde, fand man in der Tat 80.53 %  $\text{WO}_3$ , also den auch oben ermittelten Wert, aber nur 1.93 %  $\text{SiO}_2$ , der erwähnten Differenz entsprechend.

Berechnet man hier das Molekularverhältnis, so ergibt sich  $\text{SiO}_2 : \text{WO}_3 = 1 : 10.85!$

Während also der Körper, nach einwandsfreier Methode analysiert, sich als Silicowolframat mit dem Komplex  $\text{SiO}_2 \cdot 9 \text{WO}_3$  erweist, würde die MARIGNACsche Methode der Quecksilberfällung bei korrekter Bestimmung beider Säuren zu einem solchen mit  $\text{SiO}_2 \cdot 11 \text{WO}_3$  führen!

### C. Vergleich beider Methoden unter Benutzung eines Natriumsilicowolframats.<sup>1</sup>

Untersucht wurden je 80 ccm einer  $2\frac{1}{2}$  %igen Lösung, welche behufs Behandlung im HCl-Strome in einem Platinschiffchen mit größter Sorgfalt eingedampft wurden.

HCl-Methode direkt		Fällung mit $\text{HgNO}_3$ und Trennung im HCl-Strome		
		a	b	c
$\text{SiO}_2$	1.85	1.52	1.36	1.67
$\text{WO}_3$	85.89	86.72	86.02	85.98
Summa: 87.94		88.24	87.38	87.65 <sup>2</sup>

Auf den ersten Blick würde man auch hier die Differenzen zwischen beiden Methoden und zwischen den einzelnen bei der Quecksilberfällung erhaltenen Werten für unbedeutend erachten.

Ganz anders gestaltet sich jedoch das Urteil, falls man aus den erhaltenen Werten eine Formel berechnen will. Dann ergibt sich das Molekularverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{WO}_3$

$$\begin{array}{lcl} \text{bei der} & & a \ 1 : 14.78 \\ \text{MARIGNACschen} & \left\{ & b \ 1 : 16.30 \\ \text{Methode} & \right\} & c \ 1 : 13.32 \end{array}$$

$$\text{bei der neuen Methode} \quad 1 : 12.02$$

<sup>1</sup> Erhalten aus Parawolframat und hydratischen Siliciumdioxyd.

<sup>2</sup> Auch hier erhält man also nach der Merkuronitratmethode trotz der Anwendung gleicher Volumina ganz erhebliche Differenzen.

Die letztere, einwandfrei, führt also zu dem Schlusse, daß ein Silicowolframat mit dem Komplex  $\text{SiO}_2 \cdot 12 \text{WO}_3$  vorliegt.

Die nach der MARIGNACschen Methode gefundenen Werte lassen nicht nur diese Deutung nicht zu, sondern sogar noch darüber im Zweifel, ob eine Verbindung mit  $\text{SiO}_2 \cdot 13 \text{WO}_3$  —  $\text{SiO}_2 \cdot 16 \text{WO}_3$  oder  $\text{SiO}_2 \cdot 15 \text{WO}_3$  vorliegt.

Einer weiteren und treffenderen Illustration für die Brauchbarkeit der Methode und deren Anwendbarkeit für die Lösung des vorliegenden hier als Beispiel angezogenen schwierigen Problems bedarf es nicht.

#### D. Benutzung der Methode für die Untersuchung der verschiedenen Salze.

Während die Ammoniumverbindungen in der Weise untersucht werden, daß man zunächst die zu zersetzende Probe bei möglichst niedriger<sup>1</sup> Temperatur von Ammoniak und Wasser befreit<sup>2</sup> und den verbleibenden Rückstand sodann mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure behandelt, tritt bei der Untersuchung von Kalium- und Natriumverbindungen eine wohl zu beachtende Nebenreaktion auf.

Auch sie werden vor der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure zunächst entwässert. Erhitzt man aber darauf den in einem Platinschiffchen<sup>3</sup> befindlichen Rückstand in beschriebener Weise, so wird stets das Platin mehr oder weniger angegriffen, besonders wenn man mit der Temperatur zu hoch hinaufgeht.

Dies ist auf die Bildung von Chlor zurückzuführen, welches durch Anwesenheit von Luftsauerstoff entsteht.

Nun ist zwar, worauf gleich zurückzukommen sein wird, die Darstellung reiner oder so gut wie luftfreier Chlorwasserstoffsäure an sich nicht schwierig, aber es tritt doch von Zeit zu Zeit Luft in den Apparat und zwar aus dem folgenden Grunde.

Bei der Zersetzung des Säuregemisches wird leicht etwas Wolframtrioxyd zu niederem Oxyd reduziert, welches sich im Chlor-

<sup>1</sup> Geht man mit der Temperatur zu hoch hinauf, so wird die Verbindung viel schwerer durch das Gas zersetzt.

<sup>2</sup> Es ist notwendig, das Ammoniak vor der Zersetzung mit  $\text{HCl}$  zu vertreiben, weil sich andernfalls Nitride oder niedere Oxyde des Wolframs bilden, die durch  $\text{HCl}$  nicht angegriffen werden.

<sup>3</sup> Ein Porzellanschiffchen ist nicht anwendbar, weil Alkalichlorid dasselbe angreift. Außerdem muß man eventuell den Rückstand mit  $\text{HFl}$  behandeln.

wasserstoffgas nicht verflüchtigt<sup>1</sup> und deswegen reoxydiert werden muß. Dies läßt sich durch Erhitzen bei Luftzutritt bewirken, zu welchem Zwecke die Operation unterbrochen, das Schiffchen an der Luft und dann von neuem im Gasstrom erhitzt werden kann.

Der hierdurch bedingte Zeitverlust — man muß dann erst stets vor dem Wiederbeginn der Zertetzung ziemlich lange Chlorwasserstoffgas durch den kalten Apparat hindurchleiten — ist aber sehr groß! Deswegen verfährt man besser in folgender Weise: Ist Reduktion eingetreten, was an einer Grünfärbung des Schiffcheninhaltes zu erkennen ist, so stellt man den Gasstrom und die Brenner ab und läßt sofort durch ein vor der Eintrittsstelle des Chlorwasserstoffgases eingeschaltetes, bis dahin verschlossenes T-Stück trockene Luft in das sich langsam abkühlende Rohr eintreten. Sobald dies geschehen ist, wird wieder geschlossen und unter Durchleiten des Gases weiter erhitzt.

Hierdurch wird das Trioxyd regeneriert und das Wolfram verflüchtigt, gleichzeitig bildet sich aber auch aus dem Gemenge von Chlorwasserstoff und Luftsauerstoff Chlor, welches das Platin, und zwar besonders stark bei Gegenwart der Chloride des Kaliums oder Natriums angreift.

Hieraus ergibt sich, daß man bei Benutzung der Methode in erster Linie auf die Darstellung luftfreier Chlorwasserstoffsäure zu achten hat.

Entwickelt man das Gas im KIPPSchen Apparate aus möglichst großen Stücken sublimierten Salmiaks und konzentrierter Schwefelsäure und sorgt vor der ersten definitiven Entnahme des Gases durch öfteres kurzes Aufdrehen des Austrittshahnes und Zurücksteigen lassen des Gases für Austreibung der Luft und Sättigung der Schwefelsäure mit Chlorwasserstoffsäure, so gelingt es, Gas zu erhalten, welches so gut wie luftfrei ist.

Das wurde in folgender Weise ermittelt: Man leitete zunächst

<sup>1</sup> Bei der ganzen Operation wird vermutlich aus dem Wolframtrioxyd zunächst ein flüchtiges Acichlorid gebildet, welches bei höherer Temperatur wieder in ersteres und Chlorwasserstoffgas zerfällt. Dabei tritt vielleicht eine partielle Reduktion ein. — Gelegenheit zu derselben ist ferner dadurch gegeben, daß das Chlorwasserstoffgas Spuren von reduzierenden Substanzen enthält. Dieselben scheinen auftreten zu können, wenn die zur Trocknung dienende Schwefelsäure zu lange benutzt wird und stammen vermutlich aus den zur Verbindung dienenden Kautschukschläuchen. Besonders sind die Antimonzinnober enthaltenden „roten“ Schläuche zu vermeiden, welche massenhaft beim Durchleiten des Gases Schwefelwasserstoff entwickeln.



1½ Stunden lang das Gas in der Kälte durch den leeren, nicht mit der Untersuchungssubstanz beschickten Zersetzungsapparat, um die Luft aus demselben vollständig zu vertreiben, und erhitze darauf unter stetem Hindurchleiten des Gases ebensolange auf Rotglut. Als man damit begann, verband man das Austrittsende des Apparates mit einem mit ausgekochtem Wasser gefüllten Absorptionsapparat (nach Art des SCHIFFSchen Azotometers) und bestimmte nach Ablauf der Erhitzungszeit die in demselben vorhandene Chlorwasserstoffsäure, sowie einen nicht absorbierten Gasrest.

Es waren 27.65 Liter Chlorwasserstoffgas und 4.7 ccm Luft entwickelt worden. Gleichzeitig liefs sich eine minimale Menge Chlor durch Kaliumjodidstärkekleister nachweisen.

Wenn man bedenkt, dafs die nachgewiesene Luftmenge nur zur Bildung von rund 1.9 ccm Chlor hinreichen würde, dafs also auf 100 ccm entwickelten Gases nur 0.007 ccm Chlor kommen, kann man wohl das so entwickelte Gas praktisch als luftfrei bezeichnen.

Unter Benutzung so hergestellter gasförmiger Chlorwasserstoffsäure wird Platinblech allein nicht angegriffen. Sobald aber etwas Luft in dem Apparate verbleibt oder von Zeit zu Zeit hinzugeführt wird, tritt eine je nach Zeitdauer, Temperatur und Luftmenge verschieden starke Einwirkung des Chlors auf das Metall ein.

Sind vollends die Chloride des Kaliums oder Natriums zugegen oder entstehen sie während der Zersetzung, so ist der Angriff ein weit kräftigerer.

1. Als ein Kaliumsilicowolframat in der beschriebenen Weise im Chlorwasserstoffgas unter Anwendung eines Platinschiffchens aufgeschlossen wurde, ergab sich bei Anwendung von:

$$\begin{array}{l} 0.5711 \text{ g ein Platinverlust von } 0.0008 \text{ g} = 0.01 \text{ ‰} \\ 0.7011 \text{ g „ „ „ } 0.0087 \text{ g} = 0.12 \text{ ‰} \end{array}$$

Die Temperatur war in beiden Fällen dieselbe, ebenso die Zeitdauer des Erhitzens, aber es war im ersten Fall sehr wenig Luft, im zweiten dagegen oftmals Luft in den Apparat gelassen worden.

2. Kaliumparawolframat wurde drei Stunden lang im Chlorwasserstoffsäurestrom stark geglüht:

$$\begin{array}{l} \text{Platinschiffchen vor dem Glühen} = 11.8740 \text{ g} \\ \text{Platinschiffchen nach dem Glühen} = 11.8307 \text{ g} \\ \text{Platinverlust} = 0.0433 \text{ g} \end{array}$$

3. Kaliumchlorid wurde drei Stunden in genau gleicher Weise behandelt:

Platinschiffchen vor dem Glühen	= 11.6907 g
Platinschiffchen nach dem Glühen	= 11.5676 g
Platinverlust	= 0.1231 g

Das dem Schiffchen entzogene Platin wird jedoch hierbei durchaus nicht vollständig in Kaliumplatinchlorid übergeführt, sondern es findet sich auch in Form loser Metallschüppchen vor: dieselben sind vermutlich durch spätere Zersetzung der ursprünglich verflüchtigten Chlorverbindung des Platins gebildet worden.

Bei der Analyse von Natriumsalzen ist der Verlust an Platin viel geringer, aber immerhin noch bemerkbar.<sup>1</sup>

Diese unangenehme Eigenschaft der beiden Alkalisalze stört jedoch bei der geschilderten Ausführung der Analysen gar nicht, da das verflüchtigte Platin aus dem Destillat durch Fällern mit Schwefelwasserstoff leicht nach Abscheidung des Wolframs zu entfernen ist.

Zur Bestimmung des Siliciums und der Alkalimetalle wird der Inhalt des Schiffchens in eine Porzellanschale gespritzt und nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure eingedampft. Dem ausgeschiedenen Siliciumdioxid haftet das Platin in Form von metallischen Schüppchen an. Nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wird filtriert, der Rückstand verglüht, das Siliciumdioxid durch Fluorwasserstoffsäure im Platintiegel abgeraucht und aus der Differenz bestimmt. Im Filtrat wird das Platin durch Schwefelwasserstoffgas gefällt, abfiltriert, und das Alkalimetall als Sulfat bestimmt.

## II. Über die Anwendung von Fluorwasserstoffsäure bei der Analyse der Silicowolframate.

Es ist bereits oben erwähnt worden, daß es MARIGNAC nicht gelungen ist, das durch Glühen der Merkurosalze beider Säuren erhaltene Gemenge von Wolframtrioxid und Siliciumdioxid durch Fluorwasserstoffsäure vollständig zu zerlegen.

<sup>1</sup> Eingehendere Untersuchungen über die Angreifbarkeit der Platinmetalle durch naszierendes Chlor sind im Gange.

Gelegentlich einer Untersuchung „Über die Kieselwolframsäure, ihre Zusammensetzung und Analyse“<sup>1</sup> greift F. KEHRMANN nach vergeblichen Versuchen, eine neue Trennungsmethode aufzufinden,<sup>2</sup> auf die Fluorwasserstoffmethode zurück.

Die Silicowolframate werden mit Chinolinchlorhydrat gefällt und der Niederschlag bei möglichst niedriger Temperatur verglüht. Das so erhaltene Gemenge beider Säuren — oder eventuell die bei möglichst niedriger Temperatur entwässerte Kieselwolframsäure selbst — wird von ihm wiederholt mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, diese abgeraucht, der Rückstand auf schwache Rotglut gebracht und von Zeit zu Zeit noch „mittels eines Platinspatels fein zerstoßen und nach dem Glühen wieder sein Gewicht festgestellt, um etwa durch Zerstäuben bewirkte mechanische Verluste in Rechnung bringen zu können.“

Nach diesem Verfahren mußten nach von FLÜRSCHHEIM gemachten Angaben<sup>3</sup> 4.6452 g des Säuregemisches elfmal mit Fluorwasserstoff behandelt und sechsmal gepulvert werden, bis Gewichtskonstanz eintrat. Der mechanische Verlust betrug 0.0031 g, der Gehalt an Siliciumdioxid 0.0971 g! In einem anderen Falle war fünfmaliges bzw. elfmaliges Abrauchen und zwei- bzw. einmaliges Pulvern erforderlich, ja bei der Analyse eines Silicowolframats mußte das durch Fällung und Verglühen erhaltene Säuregemisch im Totalgewichte von 2.9867 bzw. 4.5339 g fünfundzwanzig- bzw. vier- unddreifsigmal mit Fluorwasserstoff behandelt und dreimal gepulvert werden.

Wenn trotz dieser großen Anzahl diffiziler Operationen befriedigende Resultate erhalten werden können, so muß sich doch jeder erfahrene Analytiker — bei aller Anerkennung der aufgewendeten Mühe und Zeit — sagen, daß dies nur dem Zufall zu verdanken ist.<sup>4</sup> Reindarstellung der Fluorwasserstoffsäure, deren unveränderte Aufbewahrung und wiederholte Anwendung ist zudem mit so vielen Schwierigkeiten verbunden, daß die hier so oft not-

<sup>1</sup> *Z. anorg. Chem.* **39**, 98. Die analytischen Details bei FLÜRSCHHEIM, Dissertation, Heidelberg 1901, S. 11—20.

<sup>2</sup> Es wurde versucht  $\text{WO}_3$  und  $\text{SiO}_2$  durch Phosphorsäure oder durch Abrauchen mit  $\text{NH}_4\text{HFl}_2$  zu trennen.

<sup>3</sup> l. c. S. 21—23.

<sup>4</sup> Die mechanischen Verluste müßten z. B. so beschaffen sein, daß stets  $\text{SiO}_2$  und  $\text{WO}_3$  gerade in dem Verhältnisse „zerstäuben“, welches in der zu untersuchenden Verbindung vorhanden ist.



wendige Ausführung der geschilderten Operation im Hinblick auf den Zweck — absolut genaue Bestimmung sehr geringer Mengen von Siliciumdioxyd neben großen Mengen von Wolframtrioxyd — gerade vermieden werden müßte!

Zudem darf an dieser Stelle eines nicht unerwähnt bleiben! Nur wenn die Fällung beider Säuren aus den Lösungen von Silicowolframaten mittels Chinolinchlorhydrat quantitativ verläuft, kann die von Herrn KEHRMANN benutzte Differenzmethode<sup>1</sup> zu einwandfreien, für die Aufstellung einer Formel brauchbaren Resultaten führen.

Nun wird zwar der Nachweis dafür geführt, daß im Filtrat der Chinolinfällung kein Wolfram vorhanden ist,<sup>2</sup> für Silicium geschieht dies nicht! Eigene Erfahrungen sprechen dagegen, daß die Fällung des Siliciumdioxys durch Chinolinchlorhydrat vollständig ist und somit erscheint die von Herrn KEHRMANN für die Aufstellung einer einwandfreien Formel der Silicowolframate benutzte Fällungs- und Trennungsmethode beider Oxyde nicht frei von Bedenken!

Damit soll aber durchaus nicht gesagt werden, daß es unter allen Umständen unmöglich sei, aus einem gewogenen Gemenge von geglühtem Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd letzteres quantitativ durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure zu verflüchtigen und genau aus der Differenz zu bestimmen.

Bei einem mechanischen Gemenge beider Oxyde gelingt dies ohne weiteres, ebenso, wenn man beide durch Säuren abgeschieden hat, wie dies z. B. bei der Analyse von Wolframstahl der Fall ist.

Sobald aber die Säuren zusammen durch Mercuronitrat oder Chinolinsalz abgeschieden und durch Glühen des Niederschlages erhalten worden sind, ist dies — besonders, wenn die Menge des Wolframtrioxyds überwiegt — nicht mehr möglich!

Als z. B. eine auf letzterem Wege erhaltene Abscheidung von Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd in welcher — einwandfrei — nach der Chlorwasserstoffmethode in einem Parallelversuche 2.928 g  $\text{WO}_3$  und 0.081 g  $\text{SiO}_2$  ermittelt worden waren ( $\text{SiO}_2 : \text{WO}_3 = 1 : 9$ ), ein erstesmal mit Fluorwasserstoffsäure behandelt wurde, betrug

<sup>1</sup> Dieselbe ist zudem gar nicht mit bekannten Mengen von  $\text{WO}_3$  und  $\text{SiO}_2$ , sondern an dem Material erprobt worden, dessen Zusammensetzung erst ermittelt werden sollte!

<sup>2</sup> l. c. S. 11.

der Gewichtsverlust 0.020 g, bei nochmaliger Behandlung total 0.026 g und darauf war ohne Umrühren keine weitere Abnahme mehr zu bemerken.

Es sind also offenbar ca. 66 % des Siliciumdioxys von dem Wolframtrioxyd so fest umhüllt, daß der weitere Angriff durch Fluorwasserstoff verhindert wird,<sup>1</sup> wenn man nicht die oben gekennzeichnete umständliche Arbeitsweise benutzt. Dies wird aber durch die Anwendung der vorgeschlagenen Chlorwasserstoffmethode gänzlich überflüssig, da hier gerade das umhüllende Wolframtrioxyd entfernt wird und zudem eine vorhergehende Fällung beider Säuren unnötig ist. Schließlich liegt bei ihr keine Differenzmethode vor und der erreichbare Grad der Genauigkeit ist, wie gezeigt, der größtmöglichste.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Es sind also rein physikalische Ursachen, welche die Nichtangreifbarkeit bedingen, nicht etwa solche chemischer Natur, wie etwa das Vorliegen einer „unzersetzbaren Silicowolframsäure“.

<sup>2</sup> MARIGNAC hat noch folgenden, sehr wohl gangbaren Weg zur Analyse der Kieselwolframate angedeutet: In einer Probe bestimmt man den Totalsäuregehalt durch direktes Glühen oder ein geeignetes Fällungsmittel, eine zweite behandelt man in wässriger Lösung mit HFl und HCl, vertreibt so das Si und kann dann in gewöhnlicher Weise das W als WO<sub>3</sub> abscheiden und bestimmen. Dann müssen aber beide Säuren quantitativ fällbar sein (vergl. dagegen oben S. 401) und auch hier würde eine Differenzmethode vorliegen. (Vergl. bei MARIGNAC, *Ann. chim. phys.*, Ser. III, 69, 84.)

*Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität, Mai 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1905.

## Notiz über die angebliche Flüchtigkeit des Siliciumdioxyds im Momente seiner Abscheidung durch starke Säuren.

Von

CARL FRIEDHEIM und ALFRED PINAGEL.

Gelegentlich ihrer Untersuchungen über Silicowolframate suchen die Herren KEHRMANN<sup>1</sup> und FLÜRSCHHEIM<sup>2</sup> einen öfters bei ihren Analysen beobachteten Verlust an Siliciumdioxyd dadurch zu erklären, daß sich bei der Abscheidung aus alkalischen Lösungen mittels Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure „etwas Siliciumdioxyd im status nascens verflüchtigen könne“!

„Die Analogie zwischen Kieselsäure einerseits, Borsäure und Kohlensäure andererseits, sollte eine derartige Auffassung a priori wahrscheinlich machen, obwohl bisher ein solches Verhalten der Kieselsäure nicht beobachtet worden zu sein scheint. Das monomolekulare Siliciumdioxyd erschiene danach als eine leicht flüchtige Substanz, deren Flüchtigkeit durch sofortige Polymerisation verloren geht.“<sup>3</sup>

In der Tat fanden sie bei Anwendung von 0.2579 g geglähtem Siliciumdioxyd nach dem Aufschließen mit ca. 1 g Kaliumnatriumkarbonat, Lösen der Schmelze in heißem Wasser und zwanzigmaligem Eindampfen mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, Auswaschen des Siliciumdioxyds mit heißem Wasser usw. einen Verlust von 0.0041 g oder 1.59 % der angewendeten Menge und hatten auch bei fünf weiteren Versuchen ähnliche Differenzen.

Würden diese Resultate und Beobachtungen zutreffen, so müßten tausende von Silikatanalysen falsch sein, weswegen wir es nicht für überflüssig erachteten, die Frage einer Nachprüfung zu unterziehen!

Hierbei wurde im übrigen genau nach den von KEHRMANN und FLÜRSCHHEIM gemachten Angaben gearbeitet, aber das durch wiederholtes Eindampfen abgeschiedene Siliciumdioxyd schließlic, wie allgemein üblich, auf 150° erhitzt und nicht mit reinem Wasser,

<sup>1</sup> Z. anorg. Chem. 39, 98.

<sup>2</sup> Dissertation Heidelberg, S. 34; Zeitschr. anorg. Chem. 39, 106.

<sup>3</sup> l. c. S. 106 bzw. S. 35.



sondern, wie gleichfalls stets gebräuchlich, mit Chlorwasserstoffsäure enthaltendem ausgewaschen.

Folgende Werte wurden erhalten:

1. Angewendete  $\text{SiO}_2$  0.3368 g.

Gefunden nach dreimaligem Eindampfen 0.3311 g, im Filtrat weitere 0.0057 g; also wurde die angewendete Menge Siliciumdioxyd zurückerhalten.

2. Angewendete  $\text{SiO}_2$  0.2537 g.

Gefunden nach fünfzehnmaligem Eindampfen 0.2549 g; also wurde ein minimales Plus erhalten.

3. Angewendete  $\text{SiO}_2$  0.2621 g.

Gefunden nach zwanzigmaligem Eindampfen 0.2615 g. Im Filtrat waren deutlich Spuren von Siliciumdioxyd nachzuweisen. Der Verlust beträgt hier etwa 0.2%, wird aber durch die Spuren Siliciumdioxyd, welche sich im Filtrat befinden, ausgeglichen.

Es kann also gar nicht davon die Rede sein, daß die gemachte Behauptung zutrifft und es läßt sich auch nur vermutungsweise aussprechen, worauf die von KEHRMANN und FLÜRSCHHEIM erhaltenen Resultate zurückzuführen sind.

Ein Fehler kann dadurch herbeigeführt werden, daß das benutzte Siliciumdioxyd nicht alkalifrei war. Ein anderer könnte dadurch bedingt sein, daß das Gewicht des zum Einwiegen und Aufschließen benutzten Platintiegels bei der Wägung des abgeschiedenen Siliciumdioxys ohne Kontrolle wieder in Rechnung gestellt würde. Dann müßte ein scheinbarer Verlust an Siliciumdioxyd erhalten werden, da bei dem Aufschluß u. U. ganz beträchtliche Mengen von Platin in lösliches Platinat verwandelt werden können. Schließlich wäre es auch möglich, daß zu hohe Gebläsetemperaturen benutzt wurden und die öfters beobachtete Flüchtigkeit des Siliciumdioxys den Verlust verschuldet.

Viel wahrscheinlicher oder, richtiger gesagt, sicherer sind aber die Verluste dadurch bedingt worden, daß das auf dem Wasserbade abgeschiedene hydratische Siliciumdioxyd nicht auf höhere Temperatur gebracht und nicht mit angesäuertem Wasser ausgewaschen wurde.

*Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität, Mai 1905.*

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juni 1905.

## Autorenregister und Sachregister

zu den Bänden 43, 44, 45.

### Autorenregister.

#### A.

- Abegg, R., Einige Bemerkungen zur Valenztheorie **43**, 116.  
— und Hinrichsen, F. W., Zum Valenzbegriff **43**, 122.  
— siehe: Schäfer, H.  
— siehe: Spencer, J. F.  
Ashley, R. H., Die Oxydation von Sulfiten durch Jod in alkalischer Lösung **45**, 69.

#### B.

- Baskerville, Ch., Über die Reindarstellung des Praseodyms **45**, 86.  
Baték, A., Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit **45**, 87.  
Bauer, O., siehe: Heyn, E.  
Baxter, G. P., Revision des Atomgewichtes von Jod **43**, 14.  
— und Hines, M. A., Revision des Atomgewichtes v. Kadmium **44**, 158.  
Becker, W. und Meyer, J., Das Atomgewicht des Siliciums **43**, 251.  
Bein, W., siehe: Domke, J.  
Bellucci, J., Über Hexaoxyplatin-säure **44**, 168.  
— und Parravano, N., Beiträge zur Kenntnis der Stanniverbindungen **45**, 142.

- Bemmelen, J. M. van, Die Metazinnssäure u. Metazirkonsäure **45**, 83.  
Berl, E., Die Arsensäureanhydridkatalyse d. Schwefeltrioxyds **44**, 267.  
Billitzer, J., Zum Valenzbegriff **45**, 81.  
Böhm, E., Beitrag zur Chemie der Fluoride der Schwermetalle **43**, 326.  
Bose, M., Zersetzungsvorgänge an der Anode bei einigen Thallium-, Wismut- und Silbersalzen **44**, 237.  
Brill, O., Über die Dissoziation der Karbonate der Erdalkalien und des Magnesiumkarbonats **45**, 275.  
Brown, James, Die Reaktion zwischen Chlorwasserstoffsäure und Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ferri-chlorid **44**, 145.

#### C.

- Christomanos, A. C., Über die Löslichkeit des Phosphors in Äther und Benzol **45**, 132.

#### D.

- Dahmer, G., siehe: Küster, F. W.  
Deussen, E., Zur Kenntnis d. Flußsäure **44**, 300. 408.  
Dietz, R., siehe: Mylius, F.

- Dittrich, M. und Pohl, R., Über Bestimmung von Zirkon neben Titan, insbesondere in Gesteinen **43**, 236.  
Domke, J. und Bein, W., Über Dichte u. Ausdehnung der Schwefelsäure in wässriger Lösung; ein Beitrag zu ihrem physikalisch-chemischen Verhalten **43**, 125.

#### E.

- Eberhard, G., Spektrographische Untersuchungen über die Urbain-Lacombsche Methode zur Trennung von Samarium, Europium und Gadolinium **45**, 374.  
Ephraim, F., Zur Kenntnis des Natriumamids **44**, 185.

#### F.

- Feit, W., Über das Terbium **43**, 267.  
— und Przibylla, K., Über die Erden des Monazits **43**, 202.  
Finckh, K., Zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen I **45**, 116.  
Fischer, F., Über blaue Aluminiumverbindungen an der Aluminiumanode **43**, 341.  
Forst, P. v. d., siehe: Grossmann, H.  
Friedheim, C., Henderson, W. H. und Pinagel, A., Über die Trennung von Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd mittels gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und die Analyse der Silicowolframate **45**, 396.  
— und Pinagel, A., Notiz über die angebliche Flüchtigkeit des Siliciumdioxyds im Momente seiner Abscheidung durch starke Säuren **45**, 410.

#### G.

- Geffken, G., Über die Löslichkeit des Lithiumkarbonats in Alkalisalzlösungen **43**, 197.  
Glatzel, E., Über das kristallwasserhaltige normale Natriumsulfophosphat, ( $\text{Na}_3\text{PS}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ) **44**, 65.  
Goldmann, R., siehe: Koppel, J.

- Gröger, Max, Über die Chromate des Mangans **44**, 453.

- Grossmann, H., Über die Komplexbildung des Quecksilberrhodanids **43**, 356.

- Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit **44**, 229.

- und Forst, P. v. d., Die Doppelcyanide des Kupfers **43**, 94.

- Grube, G., Über Magnesium-Bleilegierungen **44**, 117.

- Über Magnesium-Aluminiumverbindungen **45**, 225.

- Guertler, W., siehe: Tammann, G.

- Gutbier, A. und Hofmeier, G., Zur Kenntnis des kolloidalen Silbers **44**, 77.

- — Weitere Beiträge zur Kenntnis anorganischer Kolloide **44**, 225.

- und Lohmann, J., Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure. Zweite Mitteilung: Untersuchungen über das Schwefelselen **43**, 384.

- und Ransohoff, F., Studien über die Verbindungen des Rutheniums mit Sauerstoff **45**, 243.

- und Trenkner, C., Über die Halogenverbindungen d. Rutheniums **45**, 166.

#### H.

- Haber, F. u. Oordt, G. van, Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen. (Vorläufige Mitteilung.) **43**, 111.

- — Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen **44**, 341.

- Hauser, O., Die Sulfate der Zirkonerde **45**, 185.

- Heberlein, E., siehe: Küster, F. W.

- Henderson, W. H., siehe: Friedheim, C.

- Herz, W. und Knoch, M., Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen II **45**, 262.



Heyn, E. und Bauer, O., Kupfer, Zinn und Sauerstoff 45, 52.

Hines, M. H., siehe: Baxter, G. P.

Hinrichsen, F. W., siehe: Abegg, R.

Hofmeier, G., siehe: Gutbier, A.

Hüttner, K., Über die in Mineralien gelösten Gase 43, 8.

— siehe: Tammann, G.

#### J.

Jordis, E., Beiträge zur Kenntnis der Kieselsäure 44, 200.

— Zur Geschichte der Forschung über Erdalkalisilikate 43, 410.

— Über Silikatanalyse 45, 362.

— und Kanter, E. H., Beiträge zur Kenntnis der Silikate V 43, 48.

— — Beiträge zur Kenntnis der Silikate VI. Reaktion zwischen Quarz u. Erdalkalilaugen 43, 314.

#### K.

Kanter, E. H., siehe: Jordis, E.

Kaufmann, A., siehe: Koppel, J.

Knoch, M., siehe: Herz, W.

Knöll, W., siehe: Weinland, R. F.

Koppel, J., — Chromo-Natriumrhodanid 45, 359.

— und Kaufmann, A., Versuche z. Darstellung von Vanadinmetall und einige Vanadinverbindungen 45, 352.

—, Goldmann, R. und Kaufmann, A., Verbindung des vierwertigen Vanadins 45, 345.

Kreider, K. L., Ein einfacher Apparat zur Bestimmung flüchtiger Substanzen durch Gewichtsverlust 44, 154.

Küster, F. W., Beiträge zur Kenntnis der Polysulfide 44, 431.

— und Dahmer, G., Beitrag zur Löslichkeit von Baryumsulfat 43, 348.

— und Heberlein, E., Beiträge zur Kenntnis der Polysulfide 43, 53.

— und Münch, S., Über Dichtebestimmungen mit der Pipette und das Einstellen titrimetrischer Lösungen nach dem Volumgewicht 43, 373.

Küster, F. W. u. Münch, S., Versuche zur Darstellung absoluter Salpetersäure 43, 350.

#### L.

Levin, M., Über Gold-Thalliumlegierungen 45, 31.

— Über Gold-Nickellegierungen 45, 238.

Levy, W., siehe: Rosenheim, A.

Lewkowitz, H., siehe: Weinland, R. F.

Lohmann, J., siehe: Gutbier, A.

#### M.

Meerburg, P. A., Einige Bestimmungen im Systeme: Kupferchlorid, Salmiak und Wasser 45, 1.

— Einige Bestimmungen in den Systemen:  $KJO_3 - HJO_3 - H_2O$ ,  $NaJO_3 - HJO_3 - H_2O$  und  $NH_4JO_3 - HJO_3 - H_2O$  45, 324.

Meusser, A., Zur Löslichkeit von Kaliumchlorid, -bromid, u. -jodid im Wasser 44, 79.

— siehe: Mylius, F.

Meyer, Julius, Zur Berechnung der Atomgewichte 43, 242.

— siehe: Becker, W.

Meyer, R. J., Bibliographie d. seltenen Erden. (Ceriterden, Yttererden und Thorium) 43, 416.

Mönkemeyer, K., Über Zink-Antimonlegierungen 43, 182.

Müller, A., Versuche über die Löslichkeit von Metallhydroxyden in Glycerin 43, 320.

Münch, S., siehe: Küster, F. W.

Mylius, F. und Dietz, R., Über das Chlorzink 44, 209.

— und Meusser, A., Über die Anwendbarkeit von Quarzgeräten im Laboratorium 44, 221.

#### N.

Nernst, W., Zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen II 45, 126.

O.

Oordt, G. van, siehe: Haber, F.

P.

Parravano, N., siehe: Bellucci, J.

Pinagel, A., siehe: Friedheim, C.

Pohl, R., siehe: Dittrich, M.

Przibylla, K., siehe: Feit, W.

R.

Ransohoff, F., siehe: Gutbier, A.

Rosenheim, A. und Levy, W.,

Über Platinphosphorhalogenverbindungen und ihre Derivate. II. Mitteilung 43, 34.

Ruer, R., Über die Bindung des Chlors in den kolloidalen Lösungen der Metallhydroxyde 43, 85.

— Über Metazirkonsäure, ein der Metazinnsäure entsprechendes Zirkonhydroxyd 43, 282.

S.

Schäfer, H. und Abegg, R., Untersuchungen über die Elektroaffinität der Anionen I 45, 293.

Schiff, H., Über kristallisiertes Chromphosphat 43, 304.

Schlötter, M., Überführung des Kaliumchlorats in das Jodat durch Jod bei Gegenwart von Salpetersäure 45, 270.

Schmid, H., siehe: Weinland, R. F.

Schroeder, J., Pyridin als Lösungs- und Ionisierungsmittel für anorgan. Metallsalze 44, 1.

Spencer, J. F. u. Abegg, R., Beiträge zur Kenntnis der Elektroaffinitätsunterschiede der Wertigkeitsstufen und ihrer Oxydationsgleichgewichte. II: Über die gegenseitigen Beziehungen der Wertigkeitsstufen des Thalliums und die Oxydationskraft des Sauerstoffs 44, 379.

T.

Tammann, G., Über die Wirkung von Silicium auf Metatitansäurehydrat 43, 370.

Tammann, G., Über die Anwendung der thermischen Analyse in abnormen Fällen 45, 24.

— und Guertler, W., Über die Legierungen des Nickels und Kobalts mit Eisen 45, 205.

— und Hüttner, K., Über die Legierungen des Antimons u. Wismuts 44, 131.

— — Über die Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte einiger Salze 43, 215.

Thorne, N. C., Die Fällung von Baryumbromid durch Bromwasserstoffsäure 43, 308.

Trenkner, C., siehe: Gutbier, A.

Tubandt, C., Zur Kenntnis d. Nickelsalze 45, 73.

— Über die alkalischen Kobaltoxydösungen 45, 368.

V.

Vogel, R., Über Gold-Bleilegierungen 45, 11.

W.

Wedekind, E., Über die Reduktion der Zirkonerde mit Magnesium und die spontane Bildung von Stickstoffzirkonium 45, 385.

Weinland, R. F. und Knöll, W., Über chlorierte und bromierte Molybdänate, über bromierte Molybdänite und über einige ihnen zugrundeliegende Säuren 44, 81.

— und Lewkowitz, H., Über Fluorhydrate einiger Anilide und substituierten Aniline 45, 39.

— Schmid, H., Über chlorierte Antimoniate und die Metachlorantimonensäure 44, 37.

Winter, H., Über gelbes und rotes Arsentrisulfid. Ein Beitrag zur Kenntnis der Kolloide 43, 228.

Wolff, H., Über einige Salze des Ceriums 45, 89.

## Sachregister.

### A.

- Alkylphosphitplatochloride — Isomerien bei den — **43**, 34.
- Aluminium, Quantitative Bestimmung von Eisen und — in einem stark geglühten Gemische von wenig  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und viel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [eine Modifikation der Hillebrandschen Methode] **44**, 423.
- Über Magnesium — legierungen **45**, 225.
- Aluminiumanode, Über blaue Aluminiumverbindungen an der — **43**, 341.
- Ammoniak, Gleichgewicht von Stickstoff, Wasserstoff und — **44**, 343.
- Über Bildung von — aus den Elementen **43**, 111; **44**, 341.
- Ammoniumjodat, Einige Bestimmungen in dem System:  $\text{NH}_4\text{JO}_3$ — $\text{HJO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  **45**, 340.
- Analyse, thermische; Über die Anwendung der — in abnormen Fällen **45**, 24.
- Anilide, Über Fluorhydrate einiger — und substituierten Aniline **45**, 39.
- Aniline, substituierte, Über Fluorhydrate einiger Anilide und — **45**, 39.
- Anionen, Untersuchungen über die Elektroaffinität der — **45**, 293.
- Anorganische Metallsalze, Pyridin als Lösungs- und Ionisierungsmittel für — **44**, 1.
- Antimon, Über die Legierungen des — und Wismuts **44**, 131.
- Antimon-Zinklegierungen, Über — **43**, 182.
- Antimoniate, chlorierte, Über — **44**, 37.
- Apparat, Ein einfacher — zur Bestimmung flüchtiger Substanzen durch Gewichtsverlust **44**, 154.

- Arsensäureanhydridkatalyse, Die — des Schwefeltrioxyds **44**, 267.
- Arsentrisulfid, Über gelbes u. rotes — **43**, 228.
- Atomgewichte — Bericht des Internationalen Atomgew. - Ausschusses **43**, 1.
- Das — des Siliciums **43**, 251.
- Revision des — von Jod **43**, 14.
- Revision des — von Kadmium **44**, 158.
- Atomgewichte, Internationale — 1905 **43**, 6.
- Zur Berechnung der — **43**, 242.

### B.

- Baryumbromid, Die Fällung von — durch Bromwasserstoffsäure **43**, 308.
- Baryumsilikate **43**, 411.
- Baryumsulfat, Beitrag zur Löslichkeit des — **43**, 348.
- Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses **43**, 1.
- Bestimmung flüchtiger Substanzen, Ein einfacher Apparat zur — durch Gewichtsverlust **44**, 154.
- Bibliographie der seltenen Erden **43**, 416.
- Blei-Goldlegierungen, Über — **45**, 11.
- Blei-Magnesiumlegierungen, Über — **44**, 117.
- Brommolybdänate **44**, 103.
- Bromwasserstoffsäure, Die Fällung von Baryumbromid durch — **43**, 308.

### C.

- Calciumsilikate **43**, 413.
- Calciumtetrabrommolybdänit **44**, 112.
- Ceracetat **45**, 107.



Cerbutyrat 45, 110.  
 Cerformiat 45, 105.  
 Ceriammoniumnitrat 45, 93.  
 Cerisobutytrat 45, 112.  
 Ceriterden, siehe: Bibliographie der seltenen Erden 43, 416.  
 — Über die Trennung des Thoriums und der — durch neutrales Natriumsulfit 44, 229; 45, 87.  
 Cerium, Über einige Salze des 45, 89.  
 — Fettsaure Salze des dreiwertigen — 45, 105.  
 Cermonochloracetat 45, 113.  
 Ceroammoniumnitrat 45, 97.  
 Ceroammoniumsulfat 45, 100.  
 Cerpropionat 45, 109.  
 Certrichloracetat 45, 114.  
 Chemische Gleichgewichte, Zur Ermittlung von — aus Explosionsvorgängen I 45, 116; II 126.  
 Chinolinpyrochlorantimoniat 44, 50.  
 Chlor, Über die Bindung des — in den kolloidalen Lösungen der Metallhydroxyde 43, 85.  
 Chlorwasserstoffsäure, Die Reaktion zwischen — und Kaliumpermanganat in Gegenwart von Ferri-chlorid 44, 145.  
 Chlorzink, Über das — 44, 209.  
 Chromate, Über die — des Mangans 44, 453.  
 Chromchlorantimoniat, grünes — 44, 53.  
 Chromimetachlorantimoniat, violette — 44, 52.  
 Chromiphosphat, Über kristallisiertes — 43, 304.  
 Chromonatriumrhodanid 45, 359.

#### D.

Diammoniumpentabrommolybdänit 44, 110.  
 Diammoniumtetrachlormolybdänat 44, 98.  
 Dibrommolybdänige Säure 44, 106.  
 Dicäsiumpentabrommolybdänit, 44, 107.

Dichte, Über — und Ausdehnung der Schwefelsäure in wässriger Lösung 43, 125.  
 Dichtebestimmungen, Über — mit der Pipette 43, 373.  
 Dipyridintetrabrommolybdänat 44, 105.  
 Dirubidiumpentabrommolybdänit 44, 108.  
 Dissoziation, Über die — der Karbonate der Erdalkalien und des Magnesiumkarbonats 45, 275.  
 Doppelcyanide, Die — des Kupfers 43, 94.

#### E.

Eisen, Über die Legierungen des Nickels und Kobalts mit — 45, 205.  
 — Quantitative Bestimmung von — und Aluminium in einem stark geglähten Gemische von wenig  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und viel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (eine Modifikation der Hillebrandschen Methode) 44, 423.  
 Eisenoxyd, Über die Löslichkeit von — in Flusssäure und Salzsäure 44, 411.  
 Eisensalze, Verhalten von — in Pyridin 44, 29.  
 Elektroaffinität, Untersuchungen über die — der Anionen 45, 293.  
 Elektroaffinitätsunterschiede, Beiträge zur Kenntnis der — der Wertigkeitsstufen und ihrer Oxydationsgleichgewichte 44, 379.  
 Erdalkalien, Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der — und des Magnesiums 45, 289.  
 — Über die Dissoziation der Karbonate der — und des Magnesiumkarbonats 45, 275.  
 Erdalkalisilikate, Zur Geschichte der Forschung über die — 43, 410.  
 Erden, seltene, Bibliographie der — 43, 416.  
 — Über die — des Monazits 43, 202.  
 Europium, Spektrographische Untersuchungen über die Urbain-Lacombe-

sche Methode zur Trennung von Samarium, — und Gadolinium 45, 374.  
Explosionsvorgänge, Zur Ermittlung chemischer Gleichgewichte aus Explosionsvorgängen I 45, 116; II 45, 126.

#### F.

Ferriorthochlorantimoniat 44, 51.  
Fluorhydrate, Über — einiger Anilide und substituierten Aniline 45, 39.  
Fluoride der Kobaltamminbasen, Darstellung von — durch Umsetzung mit Flußsäure 43, 338.  
— der Schwermetalle. Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf — 43, 332.  
— — Beitrag zur Chemie der — 43, 326.  
— kristallisierte saure, — der Schwermetalle 43, 326.  
Flußsäure, — Anwendung bei der Analyse der Silicowolframate 45, 406.  
— Darstellung v. Fluoriden der Kobaltamminbasen durch Umsetzung mit — 43, 338.  
— Inversion des Rohrzuckers durch — 44, 306.  
— Über die Löslichkeit von Hammerschlag und Rost bzw. Eisenoxyd in — und Salzsäure 44, 411.  
— Über die Löslichkeit von Kupferoxyd in — 44, 419.  
— Zur Kenntnis der — I. Teil 44, 300; II. Teil 44, 408.  
Flußsäurelösungen, Inversionsgeschwindigkeit verdünnter — 44, 320.  
— Leitfähigkeit von — 44, 310.  
Flußspatplatten, Über die Brauchbarkeit v. planparallel geschliffenen — bei polarimetrischen Untersuchungen HF-haltiger Lösungen 44, 408.

#### G.

Gadolinium, Spektrographische Untersuchungen über die Urbain-Lacombesche Methode zur Trennung von Samarium, Europium und — 45, 374.

Gase, Über die in Mineralien gelösten — 43, 8.

Gleichgewicht von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak 44, 343.

Gleichgewichte, Zur Ermittlung chemischer — aus Explosionsvorgängen I 45, 116; II 45, 126.

Glyzerin, Versuche über die Löslichkeit von Metallhydroxyden in — 43, 320.

Gold-Nickellegierungen, Über — 45, 238.

Gold-Bleilegierungen, Über — 45, 11.

Gold-Thalliumlegierungen, Über — 45, 31.

#### H.

Hammerschlag, Über die Löslichkeit von — und Rost bzw. Eisenoxyd in Fluß- und Salzsäure 44, 411.

Handelsschwefelsäure, Untersuchung von — auf spezifisches Gewicht, Prozentgehalt und Verunreinigung 43, 174.

Hexaoxyplatinsäure, Über die — 44, 168.

Hydrolyse der Sulfide 43, 64.

— von Thalliumnitrat 44, 395.

Hydrosol, das flüssige — d. Schwefel-selens 43, 407.

#### I. J.

Inversion des Rohrzuckers durch Flußsäure 44, 306.

Inversionsgeschwindigkeit verdünnter Flußsäurelösungen 44, 320.

Jod, Die Oxydation von Sulfiten durch — in alkalischer Lösung 45, 69.

— Revision des Atomgewichtes von — 43, 14.

Ionisierungsmittel für anorgan. Metallsalze, Pyridin als — 44, 1.

Isomeren bei Alkylphosphitplatochloriden 43, 34.

#### K.

Kadmium, Revision des Atomgewichtes von — 44, 158.

Kaliumbromid, Zur Löslichkeit von — in Wasser 44, 79.  
 Kaliumchlorat, Überführung des — in -jodat durch Jod bei Gegenwart von Salpetersäure 45, 270.  
 Kaliumchlorid, Zur Löslichkeit von — in Wasser 44, 79.  
 Kaliumjodat, Einige Bestimmungen in dem System:  $\text{KJO}_3\text{—HJO}_3\text{—H}_2\text{O}$  45, 324.  
 — Überführung des Kaliumchlorats in — durch Jod bei Gegenwart von Salpetersäure 45, 270.  
 Kaliumjodid, Zur Löslichkeit von — in Wasser 44, 79.  
 Kaliummetachlorantimoniat,  $\text{SbCl}_6\text{K.H}_2\text{O}$  44, 49.  
 Kaliumpermanganat, Die Reaktion zwischen Chlorwasserstoffsäure und — in Gegenwart von Ferrichlorid 44, 145.  
 Katalyse, Die Arsensäureanhydridkatalyse — des Schwefeltrioxyds 44, 267.  
 Kieselsäure, Beiträge zur Kenntnis der — 44, 200.  
 — feste 44, 202.  
 Kieselsäuregel 44, 204.  
 Kieselsäuresol 44, 200.  
 Kobalt, Über die Legierungen des Nickels und — mit Eisen 45, 205.  
 Kobaltamminbasen, Darstellung von Fluoriden der — durch Umsetzung mit Flusssäure 43, 338.  
 Kobaltfluorür 43, 330.  
 Kobaltoxydullösungen, Über die alkalischen — 45, 368.  
 Kobaltstahle, Die Schmelzkurven der Nickel und — 45, 208.  
 Kolloidale Lösungen der Metallhydroxyde. Über die Bindung des Chlors in den — 43, 85.  
 Kolloidales Silber, Zur Kenntnis des — 45, 77.  
 — Zirkonhydroxyd, Über — 43, 288.  
 Kolloide, anorganische, Weitere Beiträge zur Kenntnis von —; (Wismut, Kupfer, Quecksilber) 44, 225.

Kolloide, Ein Beitrag zur Kenntnis der — (gelbes und rotes Arsentrisulfid) 43, 228.  
 Komplexbildung, Über die — des Quecksilberrhodanids 43, 356.  
 Konstitution, Über die — der Stannate 45, 149.  
 Kupfer, Beziehungen zw. — Zinn und Sauerstoff 45, 42.  
 — Die Doppelcyanide des — 43, 94.  
 Kupferchlorid, Einige Bestimmung. im Syst.: —, Salmiak u. Wasser 55, 1.  
 — Verhalten von — zu Pyridin 44, 26.  
 Kupferfluorid 43, 329.  
 Kupferoxyd, Über die Löslichkeit von — in Flusssäure 44, 419.

# L.

Legierungen, Über — von Antimon mit Zink 43, 182.  
 — Über die — des Antimons u. Wismuts 44, 131.  
 — Über die — des Goldes mit Nickel 45, 238.  
 — Über die — des Magnesiums mit Aluminium 45, 225.  
 — Über die — des Nickels u. Kobalts mit Eisen 45, 205.  
 Leitfähigkeit v. Flusssäurelösungen 44, 310.  
 Lithiumkarbonat, Über die Löslichkeit des — in Alkalisalzlösungen 43, 197.  
 Löslichkeit, Beitrag zur — des Baryumsulfats 43, 348.  
 — des Schwefels in Natriumsulfidlösung 43, 56.  
 — des Silberoxalats 45, 306.  
 — Über die — des Lithiumkarbonats in Alkalisalzlösungen 43, 197.  
 — Über die — des Phosphors in Äther und Benzol 45, 132.  
 — Über — in Lösungsmittelgemengen II 45, 262.  
 — Versuche über die — von Metallhydroxyden in Glyzerin 43, 320.  
 — Zur — von Kaliumchlorid, -bromid, -jodid in Wasser 44, 79.



Lösungen, titrimetrische, Über das Einstellen von — nach dem Volumgewicht **43**, 373.

Lösungsmittel für anorgan. Metallsalze, Pyridin als — **44**, 1.

Luteokobaltchlorid **43**, 339.

## M.

Magnesium - Bleilegierungen, Über — **44**, 117.

Magnesium, Eine Methode zur quantitativen Bestimmung d. Erdalkalien und des — **45**, 289.

— Über — Aluminiumlegierungen **45**, 225.

Magnesiumkarbonat, Über die Dissoziation der Karbonate der Erdalkalien und des — **45**, 275.

Magnesiumpentabrommolybdänit **44**, 112.

Magnesiumpyrochlorantimoniat  $\text{ShCl}_7\text{Mg} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  **44**, 50.

Mangan, Über die Chromate des — **44**, 453.

Mercurisalze, Verhalten von — zu und in Pyridin **44**, 7.

Merkurosalze, Verhalten von — zu Pyridin **44**, 18.

Metachlorantimonsäure, Basische Salze der — mit Ammoniak, Pyridin und Chinolin **44**, 59.

— Schwermetallsalze der — mit angelagertem Ammoniak, resp. Pyridin **44**, 53.

— Über die — **44**, 37.

Metallhydroxyde, Über d. Bindung des Chlors in den kolloidalen Lösungen der — **43**, 85.

— Versuche über die Löslichkeit von — in Glyzerin **43**, 320.

Metallsalze, anorganische, Pyridin als Lösungs- und Ionisierungsmittel für — **44**, 1.

Metatitansäurehydrat, Über die Wirkung von Silicium auf — **43**, 370.

Metazinnsäure, Die — und Metazirkonsäure **45**, 83.

Metazirkonsäure, Die — und ihre Verbindungen **43**, 292.

— Ein der Metazinnsäure entsprech. Zirkonhydroxyd **43**, 282.

— Die Metazinnsäure und — **45**, 83.

Molekulargewicht in Pyridin von:

— — Quecksilberchlorid **44**, 9.

— — Quecksilberbromid **44**, 14.

— — Quecksilberjodid **44**, 15.

— — Quecksilbercyanid **44**, 17.

— — Silbernitrat **44**, 21.

— — Silbersulfat **44**, 23.

— — Kupferchlorid **44**, 27.

— — Ferrochlorid **44**, 31.

Molybdänate, bromierte **44**, 85.

— chlorierte **44**, 82.

Molybdänige Säure, bromierte **44**, 106.

Molybdänite, bromierte **44**, 81. 106.

Molybdänpentoxydhydrate, bromierte Derivate einiger — und deren Salze **44**, 86.

Monazit, Über die Erden des — **43**, 202.

Monolithiumtetrabrommolybdänit **44**, 111.

## N.

Natriumamid, Zur Kenntnis des — **44**, 185.

— Einwirkung — auf:

— — Schwefel **44**, 188.

— — Brom **44**, 189.

— — Jod **44**, 190.

— — Magnesium **44**, 191.

— — Oxyde **44**, 191.

— — Sulfide u. Sulfate **44**, 195.

— — Chloride **44**, 196.

— — Phosphate **44**, 197.

— — Nitrate **44**, 198.

— — Verschiedene Verbindungen **44**, 199.

Natriumjodat, Einige Bestimmungen in dem System:  $\text{NaJO}_3 - \text{HJO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  **45**, 324.

Natriumsulfit, neutrales, Über die Trennung des Thoriums und der Ceriterden durch — **44**, 229.

Natriumsulfophosphat, Darstel-

lung des kristallwasserhaltigen normalen — aus kristallwasserhaltigem Natriummonosulfid, Phosphorpentasulfid und Wasser 44, 66.

Nickel, Über die Legierungen des — und Kobalts mit Eisen 45, 205.

— Über Gold-Legierungen 45, 238.

Nickelfluorür 43, 330.

Nickelisalze, Zur Kenntnis der — 45, 73.

Nickelstahle, Die Schmelzkurven der Kobalt- und — 45, 208.

— Die Struktur der — 45, 220.

#### O.

Oxydation, Die — von Sulfiten durch Jod in alkalischer Lösung 45, 69.

Oxydationsgleichgewichte des Thalliums 44, 399.

#### P.

Phosphor, Über die Löslichkeit des — in Äther und Benzol 45, 132.

Phosphorchlorürdichlorid 43, 46.

Platinchlorwasserstoffsäuren, Vergleich zwischen den Stanni- und — 45, 144.

Platinphosphorbromverbindungen 43, 42.

Platinphosphorhalogenverbindungen, Über — und ihre Derivate 43, 34.

Polarimetrische Untersuchungen, Über die Brauchbarkeit von planparallelgeschliffenen Flussspatplatten bei — von HF-haltigen Lösungen 44, 408.

Polysulfide, Beiträge zur Kenntnis der — I 43, 53.

— Beiträge zur Kenntnis der — II 44, 431.

Potential der Schwefelelektrode, Einfluß von Zusätzen auf das — 44, 449.

Potentialmessungen in mit Schwefel gesättigten Sulfidlösungen 44, 438.

— in mit Schwefel nicht gesättigten Sulfidlösungen 44, 445.

Praseodym, Über die Reindarstellung des — 45, 86.

Pyridin als Lösungs- u. Ionisierungsmittel für anorganische Metallsalze 44, 1.

— Verbindung von Pyridin mit:

— — Quecksilberchlorid 44, 8.

— — Quecksilberbromid 44, 13.

— — Quecksilberjodid 44, 15.

— — Quecksilbercyanid 44, 17.

— Verhalten von Eisensalzen in — 44, 29.

— Verhalten von Kupferchlorid zu — 44, 26.

— Verhalten von Merkurisalzen zu u. in — 44, 7.

— Verhalten von Merkursalzen zu — 44, 18.

— Verhalten von Silbersalzen in — 44, 20.

#### Q.

Quarzgeräte, Über die Anwendbarkeit von — im Laboratorium 44, 221.

Quecksilberbromid, Verbindung des — mit Pyridin 44, 13.

— — Molekulargewicht des — in Pyridin 44, 14.

Quecksilberchlorid, Reaktionen d. — in Pyridin 44, 10.

— Verbindung des — mit Pyridin 44, 8.

— — Molekulargewicht des — in Pyridin 44, 9.

Quecksilbercyanid, Verbindung d. — mit Pyridin 44, 17.

— — Molekulargewicht des — in Pyridin 44, 17.

— — Reaktionen des — in Pyridin 44, 18.

Quecksilberfluorür 43, 327.

Quecksilberjodid, Verbindung des — mit Pyridin 44, 15.

— — Molekulargewicht des — in Pyridin 44, 15.

— Reaktionen des — in Pyridin 44, 16.

Quecksilberrhodanid, Über die Komplexbildung des — 43, 356.

## R.

- Rohrzucker, Inversion des — durch Flußsäure 44, 306.  
 Ruthenium, Die Darstellung von chemisch-reinem — 45, 167.  
 — Studien über die Verbindungen des — mit Sauerstoff 45, 243.  
 — Über die Halogenverbindungen des — 45, 166.  
 — Über die Verbindungen des — mit Brom 45, 177.  
 — Über die Verbindungen des — mit Chlor 45, 170.  
 Rutheniumchlorür 45, 170.  
 Rutheniumdioxyd,  $\text{RuO}_2$  45, 257.  
 Rutheniumdioxydhydrat 45, 257.  
 Rutheniumhalogenverbindungen, Über die Ammoniak-Additionsprodukte der — 45, 182.  
 Rutheniummonoxyd,  $\text{RuO}$  45, 245.  
 Rutheniums sesquichlorid, Das — 45, 174.  
 Rutheniums sesquioxydhydrat,  $\text{Ru}_2(\text{OH})_6$  45, 253.  
 Rutheniums sesquijodid 45, 181.  
 Rutheniums sesquioxyd,  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  45, 248.  
 Rutheniumtetrachlorid, Das — 45, 176.  
 Rutheniumtetroxyd 45, 260.

## S.

- Salmiak, Einige Bestimmungen im Systeme: Kupferchlorid, — und Wasser 45, 1.  
 Salpetersäure, absolute; Versuche zur Darstellung von — 43, 350.  
 Salzsäure, Über die Löslichkeit von Hammerschlag und Rost bzw. Eisenoxyd in Flußsäure und — 44, 411.  
 Samarium, Spektrographische Untersuchungen über die Urbain-Lacombe'sche Methode zur Trennung von —, Europium und Gadolinium 45, 374.  
 Sauerstoff, Beziehungen zw. Kupfer, Zinn und — 45, 52.  
 — Über die gegenseitigen Beziehungen der Wertigkeitsstufen des Thalliums und die Oxydationskraft des Sauerstoffs 44, 379.  
 Schmelzkurven, Die — der Nickel- und Kobaltstahle 45, 208.  
 Schmelzpunkte, Über die — und Umwandlungspunkte einiger Salze 43, 215.  
 Schmelzwärme, Verhältnis der Umwandlungswärme zur — 43, 218.  
 Schwefel, Löslichkeit des — in Natriumsulfidlösung 43, 56.  
 Schwefelelektrode, Einfluß von Zusätzen auf das Potential der — 44, 449.  
 Schwefelsäure des Handels, Untersuchung der — auf spez. Gewicht, Prozentgehalt und Verunreinigungen 43, 174.  
 — Tafel zur Bestimmung der Dichten der — aus dem Prozentgehalt und der Temperatur 43, 176.  
 — Über Dichte und Ausdehnung der — in wässriger Lösung 43, 125.  
 Schwefelsäure-Wassergemische, Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der — 43, 142.  
 Schwefelselen, das flüssige Hydro-sol der — 43, 407.  
 — Untersuchungen über das — 43, 384.  
 Schwefeltrioxyd, Die Arsensäure-anhydridkatalyse des — 44, 267.  
 Schwefelwasserstoff, Über die Einwirkung von — auf selenige Säure 43, 384.  
 Schwermetalle, Beitrag zur Chemie der Fluoride der — 43, 326.  
 Schwermetallsalze der Metallchlor-antimonsäure mit angelagertem Ammoniak, resp. Pyridin 44, 53.  
 Selenige Säure, Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf — 43, 384.  
 Seltene Erden, Bibliographie der — 43, 416.  
 Silber, kolloidales, Zur Kenntnis des — 45, 76.  
 Silbercyanid, Verhalten von — zu Pyridin 44, 25.



Silbernitrat, Reaktionen von — in Pyridin 44, 21.  
 — — Molekulargewicht von — in Pyridin 44, 21.  
 Silberoxalat, Löslichkeit des — 45, 306.  
 Silbersalze, Verhalten von — in Pyridin 44, 20.  
 — Zersetzungsvorgänge an der Anode bei einigen — 44, 237.  
 Silbersulfat, Molekulargewicht des — in Pyridin 44, 23.  
 — — Reaktionen des — in Pyridin 44, 24.  
 Silicium, Das Atomgewicht des — 43, 251.  
 — Über die Wirkung von — auf Metatitansäurehydrat 43, 370.  
 Siliciumdioxid, Notiz über die angebliche Flüchtigkeit 45, 410.  
 — Trennung v. Wolframtrioxyd 45, 396.  
 Silicowolframate, Analyse 45, 396, 406.  
 Silikatanalyse, Über — 45, 362.  
 Silikate, Beiträge zur Kenntnis der — 43, 48, 314.  
 Spektrographische Untersuchungen über die Urbain-Lacombesche Methode zur Trennung von Samarium, Europium und Gadolinium 45, 374.  
 Stannate, Über die Konstitution der — 45, 149.  
 Stannichlorwasserstoffsäure, Vergleich zwischen den Platin- und — 45, 144.  
 Stanniverbindungen, Beiträge zur Kenntnis der — 45, 142.  
 Stickstoff, Gleichgewicht von — Wasserstoff und Ammoniak 44, 343.  
 Stickstoffzirkonium 45, 385.  
 Sulfate, Die — der Zirkonerde 45, 185.  
 Sulfidlösungen, Potentialmessungen in mit Schwefel gesättigten — 44, 438.  
 — Potentialmessungen in mit Schwefel nicht gesättigten — 44, 445.  
 Sulfite, Die Oxydation von — durch Jod in alkalischer Lösung 45, 69.

Sulfide, Hydrolyse der — 43, 64.  
 Sulfoselenigsaure Salze; Versuche zur Darstellung von — 43, 408.

#### T.

Terbium, Über das — 43, 267.  
 Tetrabrommolybdänige Säure 44, 107.  
 Tetramminkarbonat kobaltchlorid 43, 338.  
 Thallium, Oxydationsgleichgewichte des — 44, 399.  
 — Über die gegenseitigen Beziehungen der Wertigkeitsstufen des — und die Oxydationskraft des Sauerstoffs 44, 379.  
 — Über Gold- — Legierungen 45, 31.  
 Thalliumchloride 44, 388.  
 Thalliumnitrate 44, 382.  
 Thalliumnitrat, Hydrolyse von — 44, 395.  
 Thalliumsalze, Zersetzungsvorgänge an der Anode bei einigen — 44, 236.  
 Thermische Analyse, Über die Anwendung der — in abnormen Fällen 45, 24.  
 Thorium, Über die Trennung des — und der Ceriterden durch neutrales Natriumsulfit 44, 229; 45, 87.  
 — siehe: Bibliographie der seltenen Erden 43, 416.  
 Titan, Über Bestimmung von Zirkon neben —, insbesondere in Gesteinen 43, 236.  
 Titrimetrische Lösungen, Über das Einstellen von — nach dem Volumgewicht 43, 373.  
 Trichlormolybdänsäure 44, 82.

#### U.

Umwandlungspunkte, Über die — und Schmelzpunkte einiger Salze 43, 215.  
 Umwandlungswärme, Verhältnis der — zur Schmelzwärme 43, 218.

V.

- Valenzbegriff, Zum — 43, 122; 45, 81.  
Valenztheorie, Einige Bemerkungen zur — 43, 116.  
Vanadin, Verbindungen des vierwertigen — 45, 346.  
Vanadinmetalle, Versuche zur Darstellung von — 45, 352.  
Vanadinoxotrichlorid 45, 355.  
Vanadinsulfotrichlorid 45, 357.  
Vanadinverbindungen, Versuche zur Darstellung von — 45, 352.  
Volumgewicht, Über das Einstellen titrimetrischer Lösungen nach dem — 43, 373.

W.

- Wasserstoff, Gleichgewicht von —, Stickstoff und Ammoniak 44, 343.  
Wertigkeitsstufen, Beiträge zur Kenntnis der Elektroaffinitätsunterschiede der — und ihrer Oxydationsgleichgewichte 44, 379.  
Wismut, Über die Legierungen des Antimons und — 44, 131.  
Wismutsalze, Zersetzungs Vorgänge an der Anode bei einigen — 44, 237.  
Wolframtrioxyd, Trennung von Siliciumdioxyd 45, 396.

Y.

- Yttererden, siehe: Bibliographie der seltenen Erden 43, 416.

Z.

- Zeisscher Flussspat, Untersuchung des — auf seine Zusammensetzung bzw. seine Reinheit 44, 409.  
Zersetzungs Vorgänge an d. Anode bei einigen Thallium-, Wismut- und Silbersalzen 44, 237.  
Zink-Antimonlegierungen, Über — 43, 182.  
Zinn, Beziehungen zwischen Kupfer, — und Sauerstoff 45, 52.  
Zirkon, Über Bestimmung von — neben Titan, insbesondere in Gesteinen 43, 236.  
Zirkonhydroxyd, Über kolloidales — 43, 288.  
Zirkonerde, Die Sulfate der — 45, 185.  
— Über die Reduktion der — mit Magnesium und die spontane Bildung von Stickstoffzirkonium 45, 385.  
Zirkonoxychlorid,  $Zr_2O_3Cl_2$ , Über das Endemannsche — 43, 286.

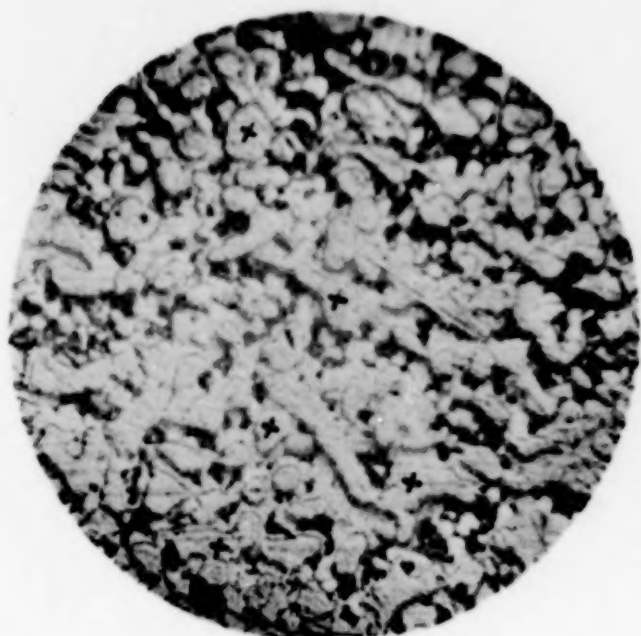


Fig. 1.  
80% Gold + 20% Blei.  
70fache Vergrößerung.

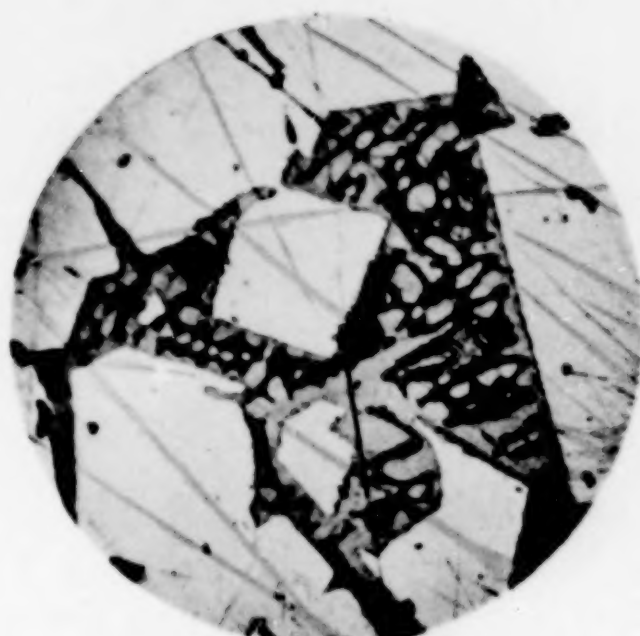


Fig. 2.  
70% Gold + 30% Blei (langsam abgekühlt).  
70fache Vergrößerung.

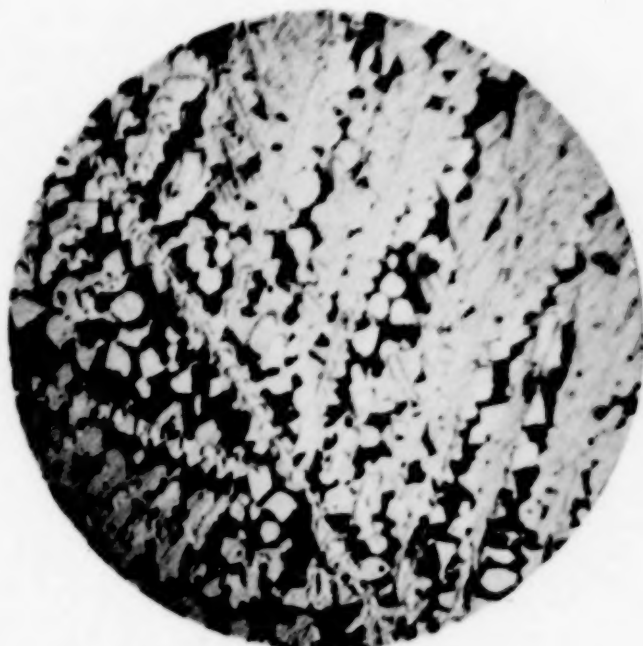


Fig. 3.  
65% Gold + 35% Blei (schnell abgekühlt).  
70fache Vergrößerung.



Fig. 4.  
40% Gold + 60% Blei.  
70fache Vergrößerung.



Fig. 5.  
25% Gold + 75% Blei.  
70fache Vergrößerung.

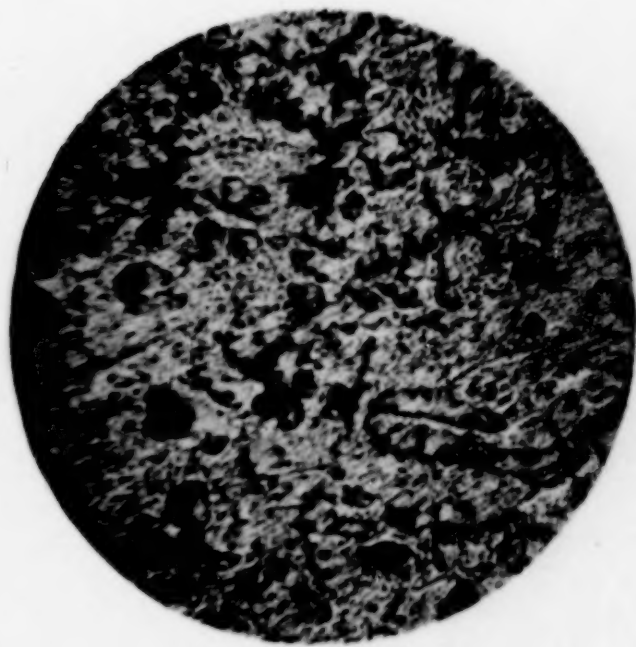


Fig. 6.  
10% Gold + 90% Blei.  
70fache Vergrößerung.

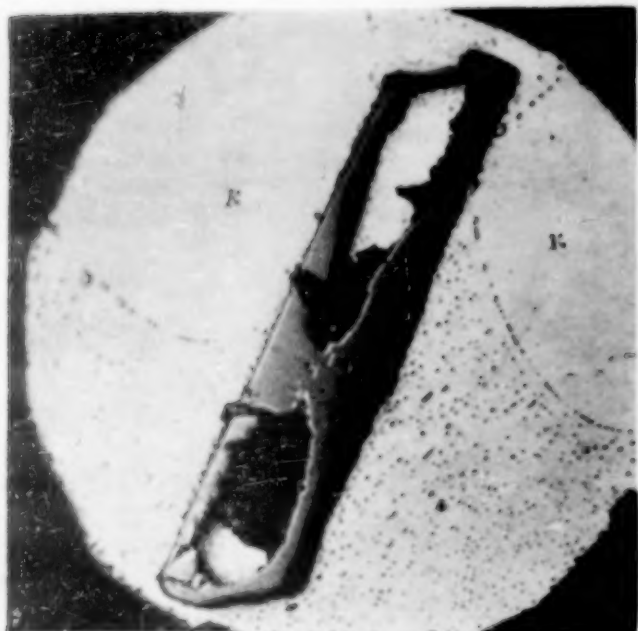




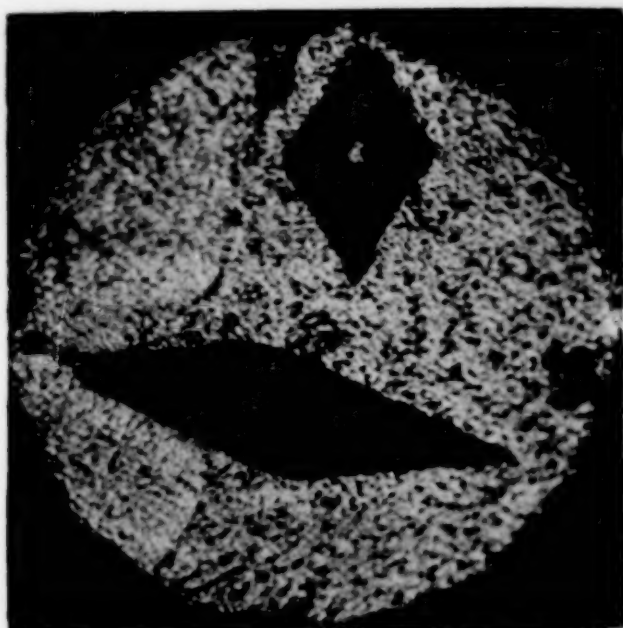
# Erläuterungen zur Tafel.

Licht- bild Nr.	Behandlung	Erläuterung
1	Auf Tuch poliert.	Zinnsäurekristalle im Eutektikum von Kupfer und Kupferoxydul <i>e</i> . <i>KK</i> sind Kupferkristalliten.
2	Mit ammoniakalischem Kupferammoniumchlorid geätzt.	Zinnsäurekristalle im Eutektikum von Kupfer und Kupferoxydul.
3	Auf Tuch poliert.	Fäden von Zinnsäure in einer Kupfer-Zinn-Bronze mit etwa 4 % Zinn.
4	Mit ammoniakalischem Kupferammoniumchlorid geätzt.	Fäden von Zinnsäure in einer Kupfer-Zinn-Bronze mit etwa 4 % Zinn.
5	Mit ammoniakalischem Kupferammoniumchlorid geätzt, darauf angelassen.	Kupfer-Zinn-Bronze mit 12 % Zinn. <i>a</i> Mischkristalle von Kupfer und einer Kupferzinnverbindung. <i>b</i> Zinnreicher Gefügebestandteil. <i>β</i> Eutektikum.
6	Mit ammoniakalischem Kupferammoniumchlorid geätzt.	Fäden von Zinnsäure in dem zinnreichen Gefügebestandteil <i>b</i> . <i>a</i> Mischkristalle von Kupfer und einer Kupferzinnverbindung.
7	Auf Tuch poliert.	Teil eines Fadens von Zinnsäure aus Lichtbild 6.
8	Mit alkoholischer Salzsäure geätzt. (10 ccm Salzsäure 1.19 spez. Gew. in 100 ccm Alkohol.)	Zinnkupferlegierung mit etwa 4 % Kupfer.
9	Mit ammoniakalischem Kupferammoniumchlorid geätzt.	Obere Schicht: Übereutektische Kupfer-Kupferoxydul-Legierung mit Kristallen von Zinnsäure. Untere Schicht: Zinnarme Bronze mit Fäden von Zinnsäure.
10	Auf Tuch poliert.	Zinnsäurekristalle in einer übereutektischen Kupfer-Kupferoxydul-Legierung.
11	„	<i>e</i> Eutektikum von Kupfer und Kupferoxydul. <i>o</i> Kupferoxydulkristalliten in denen Zinnsäurekristalle eingebettet liegen.
12	—	Technische Bronze. Bruchfläche eines Zerreißstabes mit grauen und bronzefarbigem Flecken. Die schraffierten Stellen entsprechen den grauen Flecken.
13	Mit ammoniakalischem Kupferammoniumchlorid geätzt, darauf angelassen.	Querschliiff dicht hinter dem in Lichtbild 12 dargestellten Bruch des Zerreißstabes.
14	—	} Oberfläche eines langsam erstarrten Bronzeblöckchens mit 95.5 % Kupfer, 4.5 %
15	—	
16	—	Flusseisen (0.13 % Kohlenstoff) mit Aluminium desoxydiert. Fadenartige Einschlüsse von Tonerde.

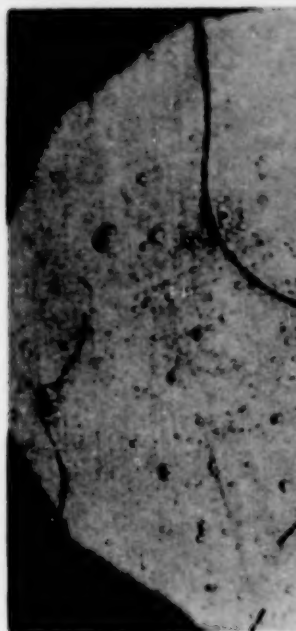
3612 1 V=365



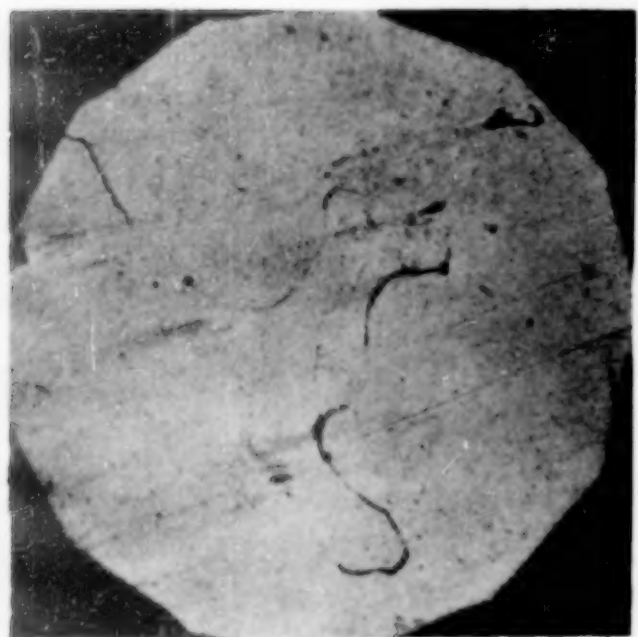
3614 2 V=365



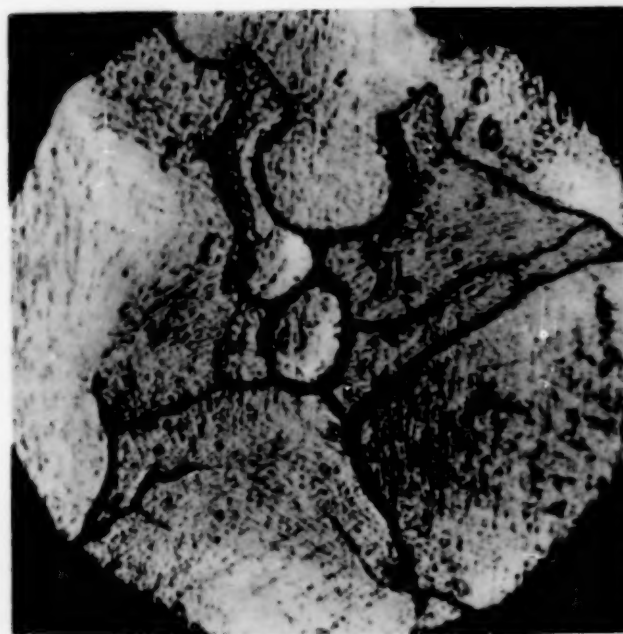
3625



3611 3 V=365



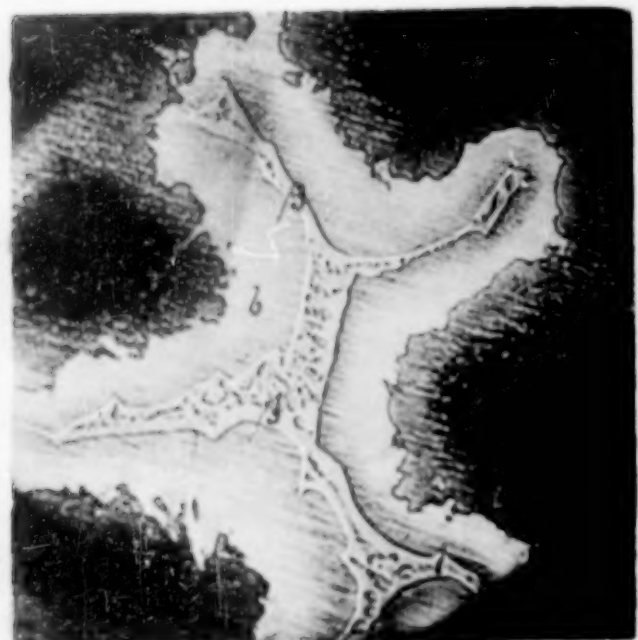
3613 4 V=365



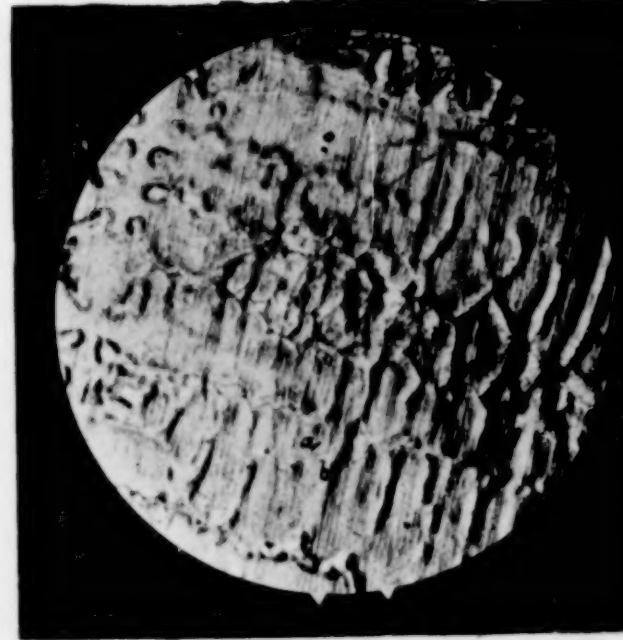
(381 M)



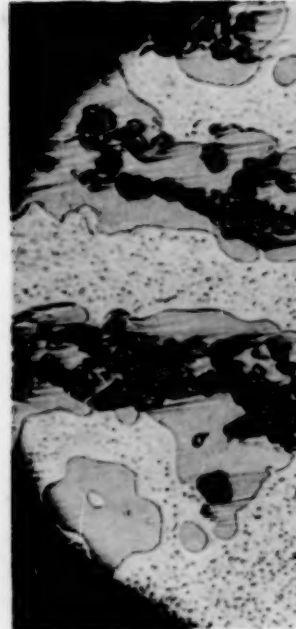
3266 5 V=365



3626 6 V=29

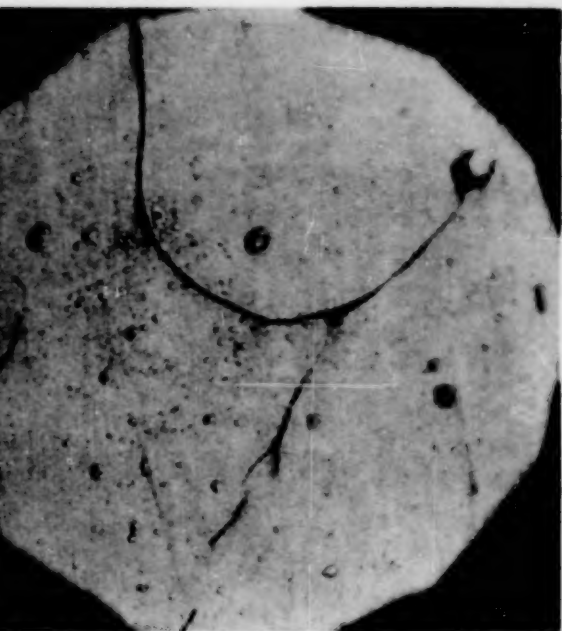


3634

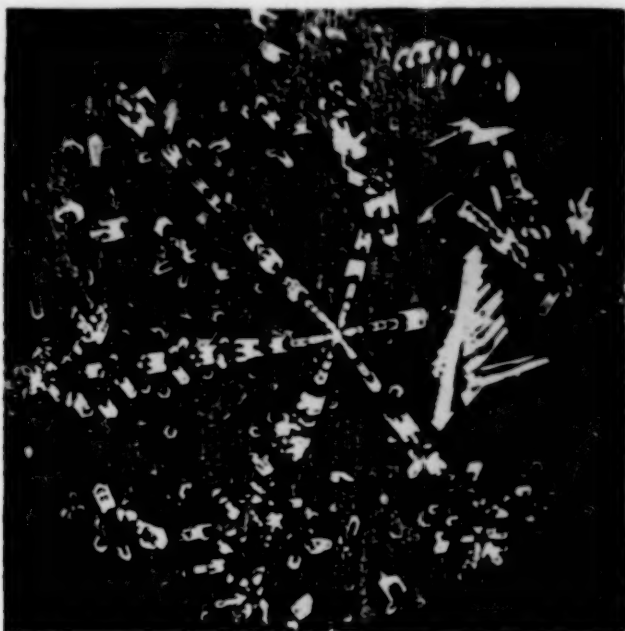




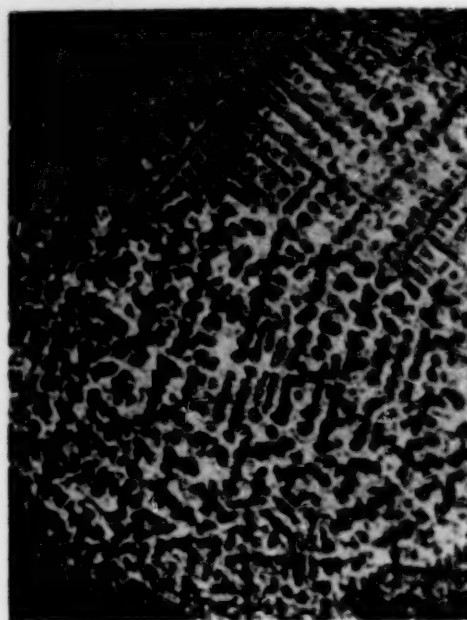
7 V=365



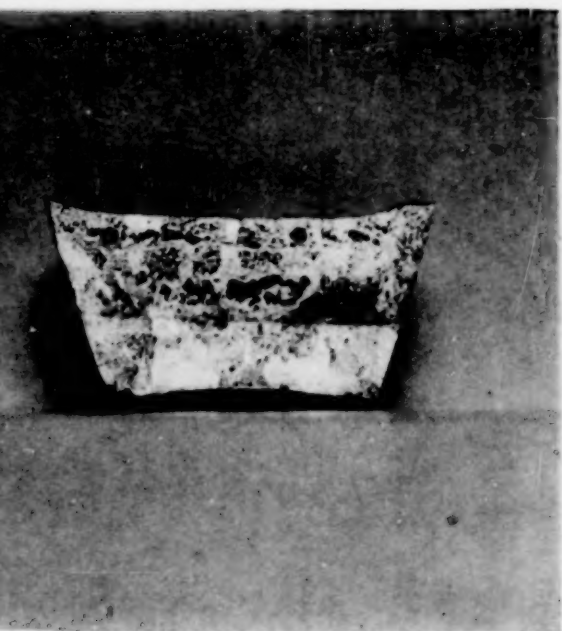
3627 8 V=123



3653 13



M) 9 V=1



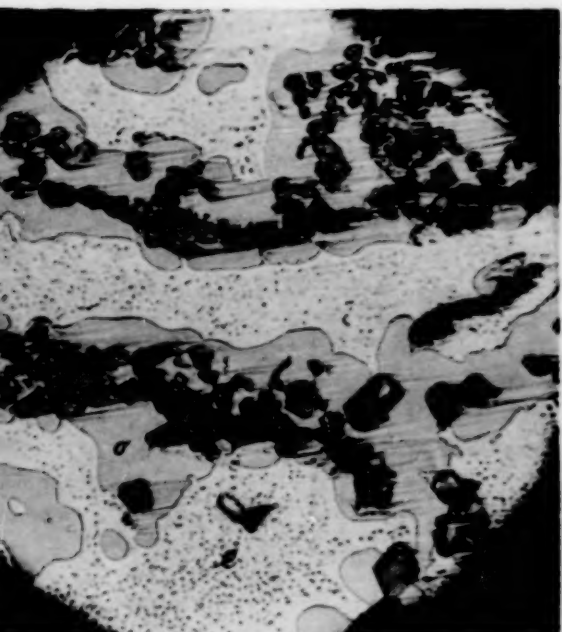
3632 10 V=123



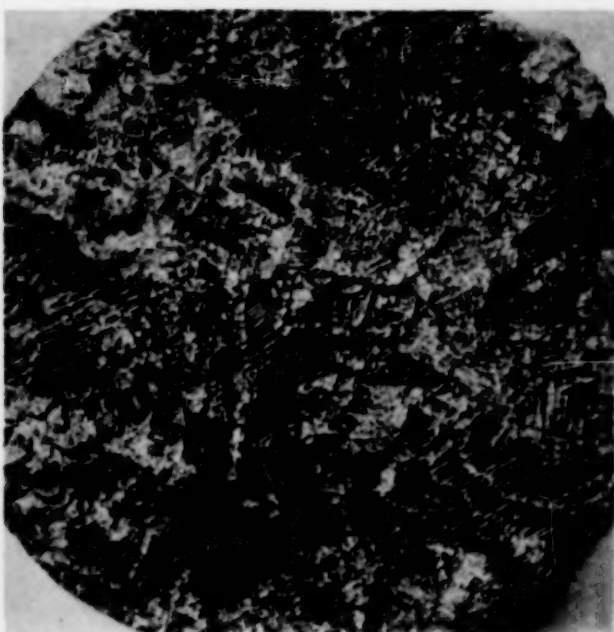
3329 (M) 15



11 V=365



3393 (M) 12 V=4



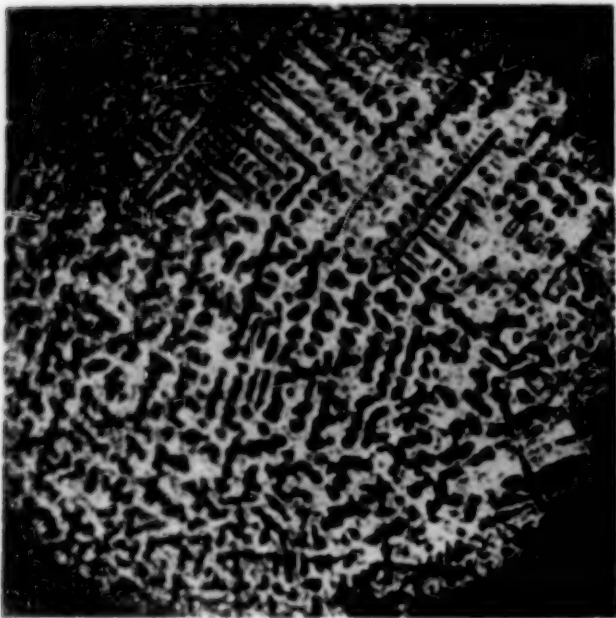
3038 16



3653

13

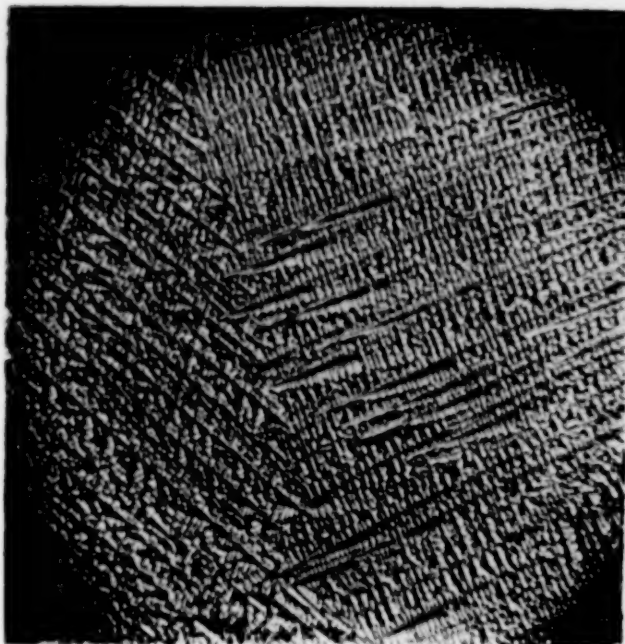
V = 29



8

14

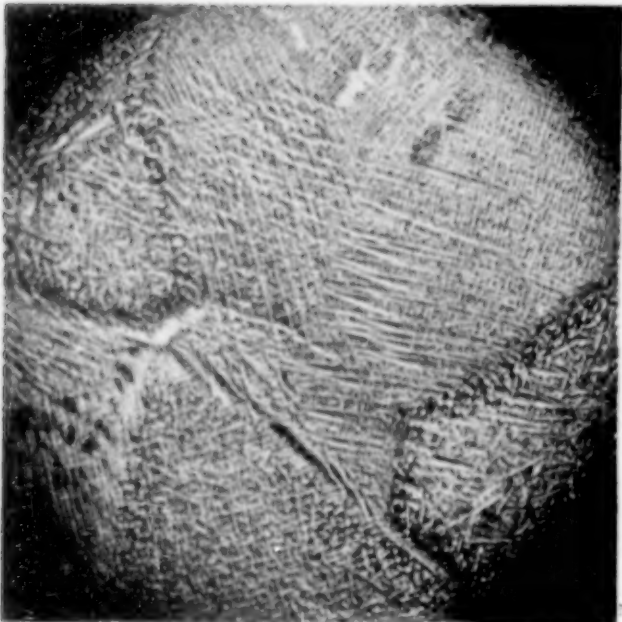
V = 4



3329 (M)

15

V = 2,5



3038

16

V = 29



### Abkürzungen und Bemerkungen.

V = lineare Vergrößerung, bei der die Aufnahme erfolgte.

Durch den Druck sind die Bilder verkleinert und zwar: Bild 1, 2, 13, 15, 16 im Verhältnis 1 : 0.62; Bild 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12 im Verhältnis 1 : 0.71. Bild 9 und 14 sind in ursprünglicher Gröfse wiedergegeben.

Sämtliche Lichtbilder sind so angeordnet, dafs das Licht von links einfallend zu denken ist.



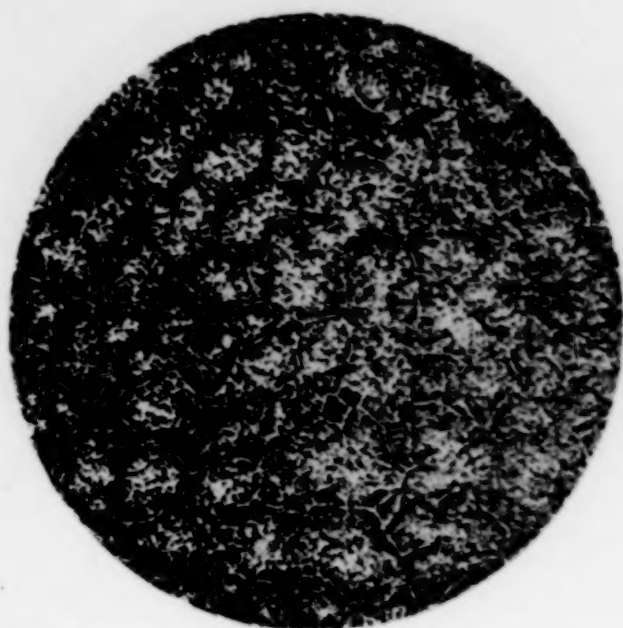


Fig. 1.  
Nickelstahl. 10% Ni.  
30 fache Vergrößerung.

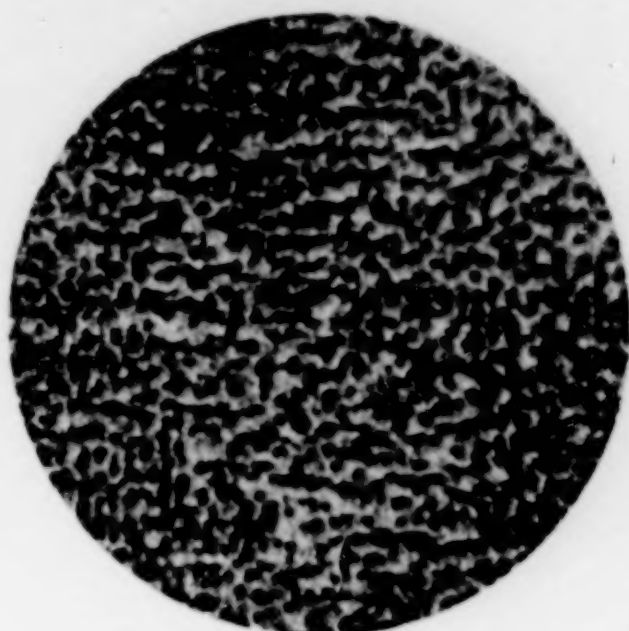


Fig. 2.  
Nickelstahl. 25% Ni.  
30 fache Vergrößerung.

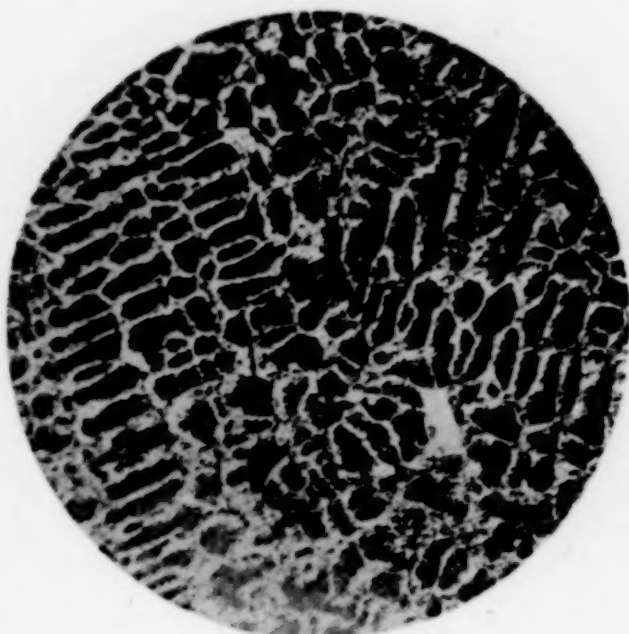


Fig. 3.  
Nickelstahl. 30% Ni.  
30 fache Vergrößerung.



Fig. 4.  
Nickelstahl. 70% Ni.  
30 fache Vergrößerung.



Fig. 5.  
Nickelstahl. 90% Ni.  
30 fache Vergrößerung.

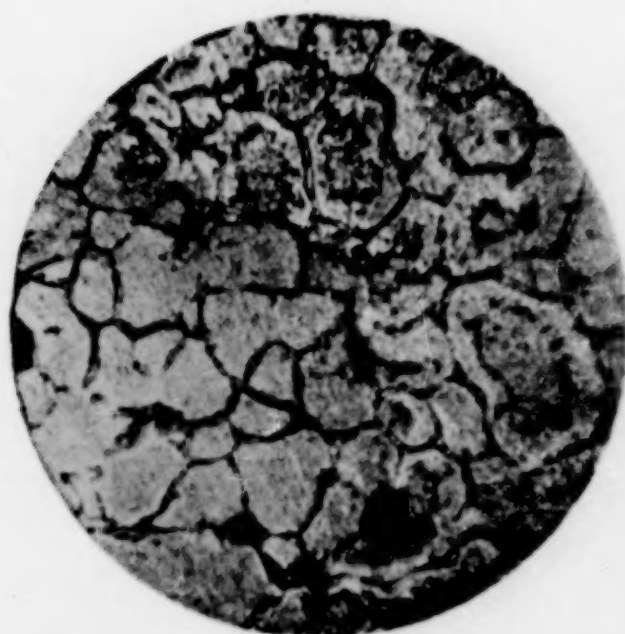


Fig. 6.  
Kobaltstahl. 80% Co.  
30 fache Vergrößerung.







Fig. 1.  
20% Mg. + 80% Al.  
40fache Vergrößerung.



Fig. 2.  
30% Mg. + 70% Al.  
40fache Vergrößerung.



Fig. 3.  
55% Mg. + 45% Al.  
40fache Vergrößerung.



Fig. 4.  
60% Mg. + 40% Al.  
40fache Vergrößerung.

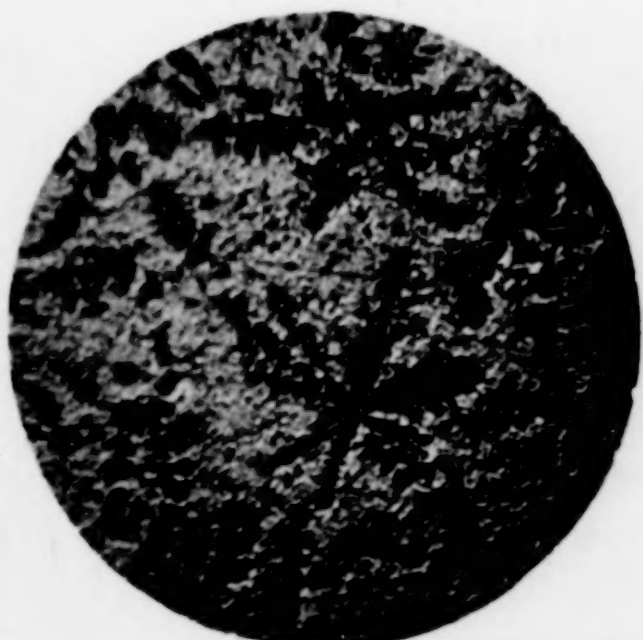


Fig. 5.  
70% Mg. + 30% Al.  
40fache Vergrößerung.



Fig. 6.  
80% Mg. + 20% Al.  
40fache Vergrößerung.





Band 45.

(Schlussheft von Band 45.)

Heft 4.

JUL 27 1905

Zeitschrift

für

# Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

R. ABEGG-Breslau, J. M. VAN BEMMEL-Leiden, M. BERTHELOT-Paris,  
B. BRAUNER-Prag, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen,  
P. T. CLEVE-Upsala, W. CROOKES-London, A. DITTE-Paris, C. FRIEDHEIM-  
Bern, W. GIBBS-Newport, F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, J. H.  
VAN'T HOFF-Berlin, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Frankfurt  
a. M., K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich,  
J. W. MALLET-Virginia, D. MENDELEJEFF-St. Petersburg, H. MOISSAN-  
Paris, L. MOND-London, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge,  
Mass., H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM-Amsterdam, H. E. ROSCOE-London,  
A. ROSENHEIM-Berlin, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich,  
T. E. THORPE-London und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

**G. Tammann** und **Richard Lorenz**

in Göttingen

in Zürich.

Hamburg und Leipzig.

**Verlag von Leopold Voss.**

Ausgegeben am 8. Juli 1905. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften  
von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band (ca. 30 Bogen) M. 12.—.  
Einzelpreis dieses Heftes M. 2.50.

# Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt.)

	Seite
J. Koppel, R. Goldmann u. A. Kaufmann, Verbindungen des vierwertigen Vanadins. III. Mitteilung. (12. Mai 1905.) . . . . .	345
J. Koppel und A. Kaufmann, Versuche zur Darstellung von Vanadinmetall und einigen Vanadinverbindungen. (12. Mai 1905.) . . . . .	352
J. Koppel, Chromo-Natriumrhodanid. Mit 1 Figur im Text. (12. Mai 1905.) . . . . .	359
Eduard Jordis, Über Silikatanalyse I. (12. Mai 1905.) . . . . .	362
C. Tubandt, Über die alkalischen Kobaltoxydullösungen. (16. Mai 1905.)	368
G. Eberhard, Spektrographische Untersuchungen über die Urbain-Lacombesche Methode zur Trennung von Samarium, Europium und Gadolinium. (18. Mai 1905.) . . . . .	374
E. Wedekind, Über die Reduktion der Zirkonerde mit Magnesium und die spontane Bildung von Stickstoffzirkonium. (17. Mai 1905.) . . .	385
Carl Friedheim, W. H. Henderson u. A. Pinagel, Über die Trennung von Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd mittels gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und die Analyse der Silicowolframate. (6. Juni 1905.) . . . . .	396
Carl Friedheim u. Alfred Pinagel, Notiz über die angebliche Flüchtigkeit des Siliciumdioxys im Momente seiner Abscheidung durch starke Säuren. (6. Juni 1905.) . . . . .	410
<hr/>	
Autorenregister für die Bände 43, 44, 45 . . . . .	412
Sachregister für die Bände 43, 44, 45 . . . . .	416
Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 45.	

Dieses Heft ist ausgegeben am 8. Juli 1905.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 26. Juni 1905):

- \*C. Friedheim, W. H. Henderson u. A. Pinagel, Über die Trennung von Wolframtrioxyd und Siliciumdioxyd mittels gasförmiger Chlorwasserstoffsäure und die Analyse der Silicowolframate. (6. Juni 1905.)
- \*C. Friedheim und A. Pinagel, Notiz über die angebliche Flüchtigkeit des Siliciumdioxys im Momente seiner Abscheidung durch starke Säuren. (6. Juni 1905.)
- F. W. Küster, Beiträge zur Kenntnis der Polysulfide III. Die periodischen Vorgänge bei der Elektrolyse der Polysulfide. (14. Juni 1905.)
- N. S. Kurnakow und N. J. Stepanow, Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Blei. (19. Juni 1905.)
- G. J. Petrenko, Metallogr. Mitt. Göttingen XII. Über Silber-Aluminiumlegierungen. (23. Juni 1905.)
- R. Vogel, Metallogr. Mitt. Göttingen XIII. Über Gold-Zinnlegierungen. (23. Juni 1905.)
- G. Grube, Metallogr. Mitt. Göttingen XIV. Über die Legierungen des Magnesiums mit Zinn und Thallium. (23. Juni 1905.)
- C. H. Mathewson, Metallogr. Mitt. Göttingen XV. Über die Verbindungen von Natrium mit Zinn. (23. Juni 1905.)



- R. Luther und B. Krsznjava, Über komplexe Verbindungen der Kohlensäure mit Schwermetallen. (23. Juni 1905.)  
W. Herz und M. Knoch, Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen III. Löslichkeit von Calciumhydroxyd in Glycerinwassergemengen. (23. Juni 1905.)  
W. Herz und M. Knoch, Notiz über das Molekulargewicht des Quecksilberjodids. (23. Juni 1905.)  
F. A. Gooch, Die Behandlung von Niederschlägen behufs Lösung und Wiederausfällung. (26. Juni 1905.)  
R. H. Ashley, Die Bestimmung von Sulfiten durch Jod. (26. Juni 1905.)

Die mit \* bezeichneten sind bereits in diesem Heft abgedruckt.

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Original-Arbeiten werden unter der Adresse

*Professor Dr. Richard Lorenz, Zürich, Polytechnikum*

erbeten. Sie werden in der Reihenfolge des Einganges abgedruckt, soweit nicht ein größerer Umfang, die Herstellung von Abbildungen, oder Übersetzungen Ausnahmen bedingen.

Die Korrektur der Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern einlaufen, wird — sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist — in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen dieser Arbeiten nicht zu verzögern. Von allen anderen Abhandlungen erhalten die Herren Autoren Korrekturbogen mit der Bitte, dieselben nach Lesung an die

*Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1*

zu schicken.

Den Herren Autoren werden auf Wunsch dreißig Sonder-Abdrücke ihrer Arbeiten umsonst geliefert, Mehrbedarf nur gegen Berechnung; die gewünschte Anzahl ist auf dem Manuskript oder auf der Korrektur zu vermerken; bei nachträglichen Bestellungen kann Lieferung auch gegen Berechnung nicht zugesichert werden. — Dringend wird gebeten, die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben und Vorlagen für Abbildungen hiervon getrennt auf losen Blättern beizulegen.

Die Herren Autoren erhalten wie vom Text so auch von den Abbildungen Korrektur-Abzüge; ist keine Änderung vorgenommen, so ist deren Ausführung als korrekt anerkannt.

*Die Zeitschrift für anorganische Chemie erscheint in zwanglosen Heften, die zu Bänden von etwa 30 Bogen zusammengefaßt werden. — Ein Band kostet M 12.—.*

## Anzeigen.

### **Junger Chemiker**

mit vollständ. Hochschulbildung, Anorganiker, guter Analytiker per sofort gesucht. Off. mit Gehaltsanspruch. an die **Deutsche Gasglühlicht-Aktien-Gesellschaft** (Auer-Gesellschaft), Berlin S. W. 13.